

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240625

(P2001-240625A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 F 220/28		C 0 8 F 220/28	2 H 0 2 5
220/06		220/06	4 J 0 0 2
220/18		220/18	4 J 1 0 0
222/06		222/06	
232/08		232/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-49549 (P2000-49549)

(22) 出願日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 後河内 透

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

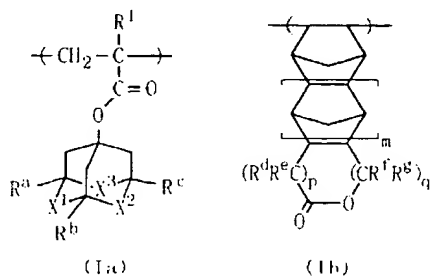
(54) 【発明の名称】 フォトリソスト用高分子化合物及びフォトリソスト用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 基板に対する密着性に優れ、且つ微細なパターンを精度よく形成できるフォトリソスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 本発明のフォトリソスト用高分子化合物は、下記式 (Ia) 及び (Ib)

【化1】



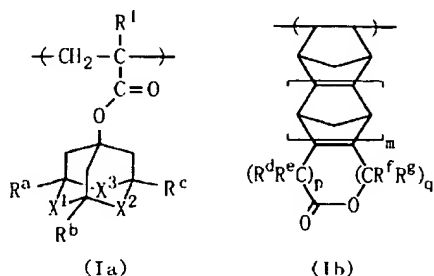
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示し、X¹、X²及びX³は -CH₂- 又は -C(=O)-O- を示す。X¹、X²及びX³のうち少なくとも1つは -C(=O)-O- である。m、p 及びq はそれぞれ0～2の整数を示す。)

す) で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式 (Ia) 及び (Ib)

【化1】

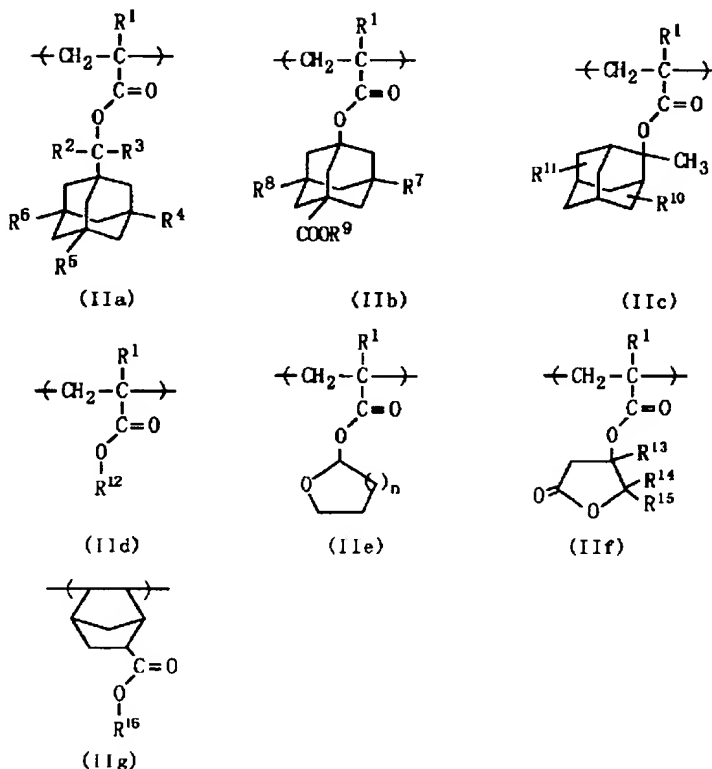
(式中、R¹、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f及びR^gは、*^aは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示

し、X¹、X²及びX³は-CH₂-又は-CO-O-を示す。X¹、X²及びX³のうち少なくとも1つは-CO-O-である。m、p及びqはそれぞれ0～2の整数を示す)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含むフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項2】 式 (Ia) 及び (Ib) で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、

10 下記式 (IIa) ～ (IIg)

【化2】



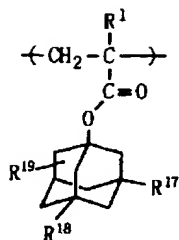
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はメチル基を示す。R⁷及びR⁸は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又は-COOR⁹基を示し、R⁹はt-ブチル基、2-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラン基又は2-オキセパニル基を示す。R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はオキソ基を示す。R¹²は、式中に示される酸素原子との結合部位に第

3級炭素原子を有する炭化水素基を示す。R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。R¹⁶はt-ブチル基、2-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラン基又は2-オキセパニル基を示す。nは1～3の整数を示す)から選択された少なくとも1種のモノマー単位とを含む請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物

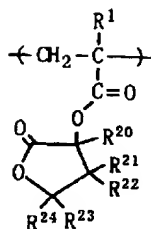
【請求項3】 さらに、下記式 (IIIa) ～ (IIIg)

【化3】

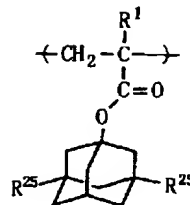
3



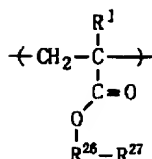
(IIIa)



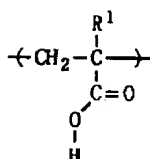
(IIIb)



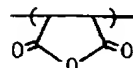
(IIIc)



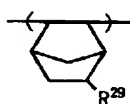
(IIIId)



(IIIe)



(IIIIf)



(IIIg)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{17} 及び R^{18} は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を示し、 R^{19} はヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。 R^{25} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。 R^{26} はトリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デシルメチル基、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデシルメチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基又は2-ノルボルニルメチル基を示し、 R^{27} は R^{26} の置換基であり、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は $-COOR^{28}$ 基を示し、 R^{28} は t -ブチル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセバ*

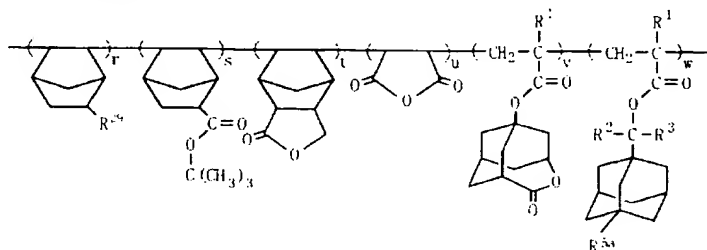
*ニル基を示す。 R^{29} は水素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含む請求項1又は2記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲であることを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項5】 Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲である請求項1～3の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項6】 下記式(IV)

【化4】



(IV)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基、 R^{29} 及び R^{30} は、同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシル基を示す。 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w は各モノマー単位のポリマーにおけるモル分率を示し、それぞれ0以上0.9以下の実数であり、これらの総計は0.9～1.0の範囲にある。 t 及び v の少なくとも一方は正の数、 s 及び w の少なくとも一方は正の数であり、 $r + s + t = 50$

は $0.7 \times u \sim 1.3 \times u$ の範囲にある。また、 $r + s + t + u = 0$ で且つ $v + w > 0$ の場合、 $r + s + t = u + v + w$ である。式中に示されるモノマー単位以外のモノマー単位をモル分率で最大0.1含んでいてもよい。で表される共重合構造を有する請求項1～5の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項7】 請求項1～6の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含

むフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用的高分子化合物と、この高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調製するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

【0003】半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。このArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーのモノマーユニットとして、前記波長に対して透明度が高く、且つエッチング耐性のある脂環式炭化水素骨格を含むユニットを用いることが提案されている（特許第2776273号など）。また、脂環式炭化水素骨格の中でも特にエッチング耐性に優れているアダマンタン骨格を有するポリマーをレジスト用ポリマーとして用いることも知られている。ところが、脂環式炭化水素骨格は、上記のようにエッチング耐性に優れるものの、疎水性が高いことから、基板に対する密着性が低いという欠点を有する。そのため、上記文献では、これを改善する目的で、カルボキシル基やラクトン環などを有する親水性の高いモノマーユニット（密着性付与モノマーユニット）を組み込んだ共重合ポリマーを提案している。しかし、これらのポリマーにおいても、基板に対する密着性は必ずしも充分満足できるものではなかった。また、上記のモノマーユニットはエッチング耐性がないため、密着性を満足させる量をポリマー内に組み込むと、ポリマー全体のエッチング耐性が不十分になるという問題もあった。

【0004】一方、特開平11-109632号公報には、アダマンタン骨格にヒドロキシル基を導入して親水性を付与する試みがなされている。しかし、一般に、ヒドロキシル基を有するモノマーユニットのみにより密着

性を向上させようとすると、アルカリ現像液によりレジスト膜が膨潤してパターンに曲がりやうねりが生じやすいという問題があった。

【0005】

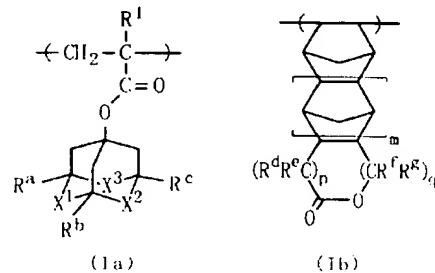
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、基板に対する密着性に優れ、且つ微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物を提供することにある。本発明の他の目的は、基板に対して優れた密着性を有し、しかも優れた透明性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性を備えたフォトレジスト用高分子化合物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを高い精度で形成できるフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ラクトン環を有する特定構造の脂環式骨格を有するモノマー単位を含むポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、基板に対する密着性が著しく向上し、しかも現像液に対して膨潤しにくく、微細なパターンを精度よく形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、下記式(1a)及び(1b)

【化5】

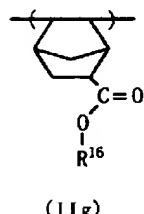
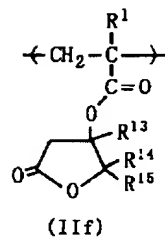
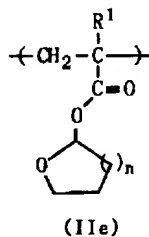
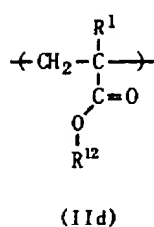
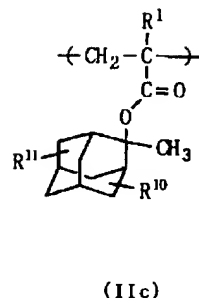
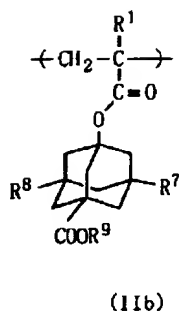
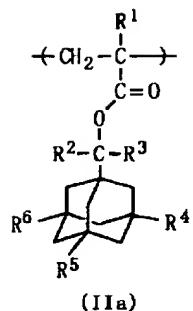


（式中、 R^1 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 及び R^g は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は $-CH_2-$ 又は $-CO-O-$ を示す。 X^1 、 X^2 及び X^3 のうち少なくとも1つは $-CO-O-$ である。 m 、 p 及び q はそれぞれ0～2の整数を示す）で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含むフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0008】前記高分子化合物は、前記式(1a)及び(1b)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、下記式(11a)～(11g)

【化6】

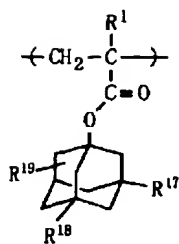
7



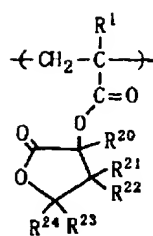
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はメチル基を示す。 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又は $-COOR^9$ 基を示し、 R^9 は t -ブチル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセパニル基を示す。 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はオキソ基を示

す。 R^{12} は、式中に示される酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する炭化水素基を示す。 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。 R^{16} は t -ブチル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセパニル基を示す。 n は1～3の整数を示す)から選択された少なくとも1種のモノマー単位とを含んでいてもよい。

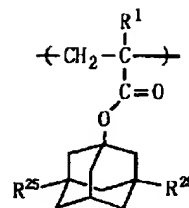
【0009】また、さらに、下記式(IIIa)～(IIIg)【化7】



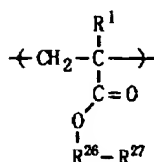
(IIIa)



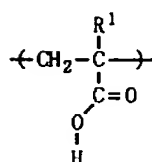
(IIIb)



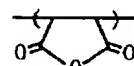
(IIIc)



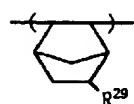
(IIIId)



(IIIe)



(IIIIf)



(IIIg)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{17} 及び R^{18} は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を示し、 R^{19} はヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。 R^{25} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。 R^{26} はトリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デシルメチル基、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデシルメチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基又は2-ノルボルニルメチル基を示し、 R^{27} は R^{26} の置換基であり、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は $-COOR^{28}$ 基を示し、 R^{28} は t -ブチル基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセバ*

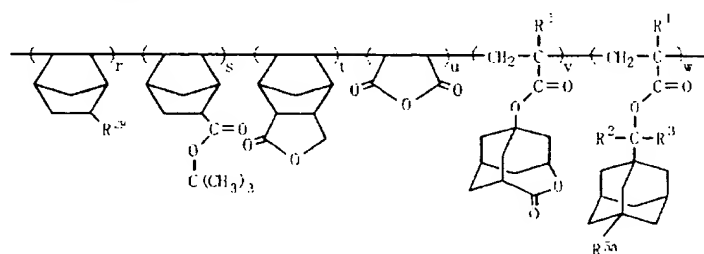
*ニル基を示す。 R^{29} は水素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0010】前記高分子化合物において、Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲にあってもよい。

【0011】本発明は、また、Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲であることを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0012】上記の各フォトレジスト用高分子化合物は、下記式(IV)

【化8】



(IV)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、炭素数1~8の炭化水素基、 R^{29} 及び R^{30} は、同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシル基を示す。 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w は各モノマー単位のポリマーにおけるモル分率を示し、それぞれ0以上0.9以下の実数であり、これらの総計は0.9~1.0の範囲にある。 r 及び v の少なくとも一方は正の数、 s 及び w の少なくとも一方は正の数であり、 $r + s + t + u + v + w = 1$ の範囲にある。また、 $r + s + t + u + v + w = 0$ で且つ $v + w = 0$ の場合、 $r + s + t + u + v + w$ である。式中に示されるモノマー単位以外のモノマー単位をモル分率で最大0.1含んでいてもよい。で表される共重合構造を有していてもよい。

【0013】本発明は、さらに、上記の各フォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【0014】なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」と総称する場合がある。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、ポリマー分子を構成する構造単位として、前記式 (Ia) 及び (Ib) で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位 (繰り返し単位)

(以下、「モノマーユニット1」と称することがある) を含んでいる。このモノマーユニット1は、親水性の高いラクトン環を有しているため、基板への密着性を高める密着性付与ユニットとして機能する。また、脂環式炭素環をも有しているため、エッチング耐性を高める機能をも有する。さらに、アルカリ現像液に対して膨潤しにくいという特徴を有する。そして、ポリマー製造の際、アルカリ可溶性機能やエッチング耐性機能等を発現可能な重合性単量体を適宜コモノマーとして用いることにより、レジストとして必要な諸機能を備えたポリマーとすることができる。従って、上記のモノマーユニット1を含むポリマーはフォトレジスト用樹脂として好適に使用できる。

【0016】前記式 (Ia) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 における $-CO-O-$ の左右の向きは問わない。式 (Ib) において、 $p+q$ は1又は2であるのが好ましい。

【0017】本発明の好ましい態様では、前記式 (Ia) 及び (Ib) で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、前記式 (IIa) ~ (IIg) から選択された少なくとも1種のモノマー単位 (繰り返し単位) (以下、「モノマーユニット2」と称することがある) とを含んでいる。式 (IIa) で表されるモノマー単位は、酸によってアダマンタン骨格を含む部位が主鎖に結合したカルボン酸部から脱離して、遊離のカルボキシル基を生成させる。式 (IIb) で表されるモノマー単位は、アダマンタン骨格に結合している保護基で保護されたカルボキシル基が酸によって脱保護され、遊離のカルボキシル基を生成させる。また、式 (IIc) で表されるモノマー単位は、アダマンタン骨格が酸によって主鎖に結合したカルボン酸部から脱離して遊離のカルボキシル基を生成させる。さらに、式 (IId)、(IIe)、(IIF) 及び (IIg) で表されるモノマー単位も、酸によりカルボン酸エステル部位が分解、脱離して遊離のカルボキシル基を生成させる。従って、上記モノマーユニット2は、アルカリ現像時に樹脂を可溶化させるアルカリ可溶性ユニットとして機能する。

【0018】なお、式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 及び (IIg) で表されるモノマー単位は、脂環式炭素骨格を有するため、高い透明性及びエッチング耐性を付与する。また、式 (IIa) における $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つがヒドロキシル基であるモノマー単位、及び式 (IIb)

で表されるモノマー単位は、親水性が高く密着性機能をも有する。

【0019】式 (IIa) 中、 R^2 、 R^3 における炭素数1~8の炭化水素としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、1-エチルブチル、ヘプチル、1-メチルヘキシル、オクチル、1-メチルヘプチル基などの C_{1-8} アルキル基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル基などの C_{3-8} シクロアルキル基；フェニル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル、エチル、イソプロピル基などの C_{1-3} アルキル基が好ましい。

【0020】式 (IId) 中、 R^{12} における「式中に示される酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する炭化水素基」としては、例えば、t-ブチル基、t-アミル基などが挙げられる。なお、本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、各モノマー単位の R^1 は全て同一であってもよく異なってもよい。本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、上記モノマーユニット1、又はモノマーユニット1及び2に加えて、前記式 (IIIa) ~ (IIIg) で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位 (繰り返し単位) (以下、「モノマーユニット3」と称することがある) を含んでいてもよい。

【0021】前記式 (IIIa) で表されるモノマー単位は、アダマンタン骨格に親水性の高い基 (ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基) が結合しているため、基板への密着性を高める機能を有する。また、式 (IIIa)、(IIIc)、(IIId) 及び (IIIg) で表されるモノマー単位は脂環式炭素骨格を有するため、透明性、耐エッチング性等の向上に寄与する。式 (IIIg) で表されるモノマー単位は、他のモノマー単位により全体の親水性が高すぎる傾向となる場合にこれを調整する機能も有する。式 (IIIb) で表されるラクトン骨格を有するモノマー単位、式 (IIIe)、(IIIf) で表されるモノマー単位は親水性基を含んでおり、密着性付与機能を有する。また、式 (IIIf) で表されるモノマー単位は、共重合反応を円滑に進行させるために組み込まれる。このように、これらのモノマー単位はその構造に基づいて種々の機能を付与できるため、上記各モノマー単位をポリマー中に組み込むことにより、レジスト用樹脂として必要な諸特性のバランスを用途に応じて微調整できる。なお、本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、上記の諸特性を調整するため、必要に応じて前記以外のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0022】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、前記モノマーユニット1の含有量は、ポリマーを構成するモノマーユニット全体に対して、例えば1~

90モル%、好ましくは5～80モル%、さらに好ましくは10～70モル%程度である。また、好ましい高分子化合物では、モノマーユニット2を、ポリマーを構成するモノマーユニット全体に対して、10～90モル%程度（例えば、20～80モル%程度）、特に30～70モル%程度含有する。また、モノマーユニット3を含む高分子化合物における該モノマーユニット3の含有量は、ポリマーを構成するモノマーユニット全体に対して、例えば1～70モル%、好ましくは3～60モル%、さらに好ましくは5～50モル%程度である。

【0023】本発明の高分子化合物において、上記の各モノマー単位の組み合わせの中でも、好ましい組み合わせとして以下のものが挙げられる。(1)式(Ia)及び式(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位〔例えば、式(Ia)で表されるモノマー単位、又は式(Ia)で表されるモノマー単位及び式(Ib)で表されるモノマー単位〕と、少なくとも、式(IIa)～(IIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〔特に、式(IIa)及び(IIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〕との組み合わせ(2)式(Ia)及び式(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位〔例えば、式(Ia)で表されるモノマー単位、又は式(Ia)で表されるモノマー単位及び式(Ib)で表されるモノマー単位〕と、式(IIa)～(IIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〔特に、式(IIa)及び(IIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〕と、式(IIIa)～(IIIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〔特に、式(IIIa)、(IIIf)及び(IIIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〕との組み合わせ

(3)式(Ia)及び式(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位（例えば、式(Ia)で表されるモノマー単位、又は式(Ia)で表されるモノマー単位及び式(Ib)で表されるモノマー単位）と、少なくとも、式(IIIa)～(IIIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〔特に、式(IIIa)、(IIIf)及び(IIIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位〕との組み合わせ

【0024】本発明の好ましい高分子化合物では、脂環骨格を有するモノマー単位〔式(Ia)、(Ib)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIg)、(IIIa)、(IIIc)、(IIId)及び(IIIg)〕の総含有量は、ポリマーを構成する全モノマー単位の例えば50～100重量%、特に60～100重量%程度である。このような高分子化合物では、特に優れたエッチング耐性を示す。

【0025】また、本発明の好ましい態様では、式(Ia)及び式(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位〔例えば、式(Ia)で表されるモノマー単位、又は式(Ia)で表されるモノマー単位及び式(Ib)で表されるモノマー単位〕と、式(II

a)及び(IIg)から選択された少なくとも1つのモノマー単位と、式(IIIf)で表されるモノマー単位と、必要に応じて式(IIIg)で表されるモノマー単位を含み、これらの総計が、ポリマーを構成する全モノマー単位に対するモル分率として0.9～1.0の範囲にある。この場合、式(Ib)、式(IIg)及び式(IIIg)で表されるモノマー単位の前記モル分率の総計は、式(IIIf)で表されるモノマー単位のモル分率の0.7～1.3倍程度、好ましくは0.9～1.1倍程度である。また、式(Ib)、式(IIg)、式(IIIg)又は式(IIIf)で表される何れかのモノマー単位と、式(Ia)又は式(IIa)で表される何れかのモノマー単位とを同時に含む場合、式(Ib)、式(IIg)、式(IIIg)及び式(IIIf)で表されるモノマー単位のモル分率の総計は、式(Ia)及び式(IIa)で表されるモノマー単位のモル分率の総計より多いのが好ましい。

【0026】上記の高分子化合物の中でも、特に、前記式(IV)で表される共重合構造を有する高分子化合物が好ましい。式(IV)において、R¹は水素原子又はメチル基、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基、R^{6a}及びR^{2g}は、同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシル基を示す。r、s、t、u、v、wは各モノマー単位のポリマーを構成する全モノマー単位に対するモル分率を示し、それぞれ0以上0.9以下の実数であり、これらの総計は0.9～1.0の範囲にある。t及びvの少なくとも一方は正の数、s及びwの少なくとも一方は正の数であり、r+s+tは0.7×u～1.3×uの範囲（好ましくは、0.9×u～1.1×uの範囲）にある。また、r+s+t+u>0で且つv+w>0の場合、r+s+t+u>v+wである。式中に示されるモノマー単位以外のモノマー単位をモル分率で最大0.1含んでもよい。このような高分子化合物はフォトレジスト用樹脂が備えるべき各種特性をバランスよく具備している。なお、式(IV)で表される共重合構造を有する高分子化合物はランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等の何れであってもよい。

【0027】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、他の面において、Fedorsの方法〔Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)参照〕による溶解度パラメーターの値が9.5 (cal/cm³)^{1/2}～12 (cal/cm³)^{1/2}〔=19.4 (J/cm³)^{1/2}～24.6 (J/cm³)^{1/2}〕の範囲であることを特徴とする。

【0028】このような高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体基板（シリコンウェハー）に塗布して形成されたレジスト塗膜は基板に対する接着性（密着性）に優れ、且つアルカリ現像により解像度の高いパターンを形成することができる。溶解度パラメーターの値が9.5 (cal/cm³)^{1/2}〔=19.4 (J/cm³)^{1/2}〕より低いと、基板に対する接着性が低

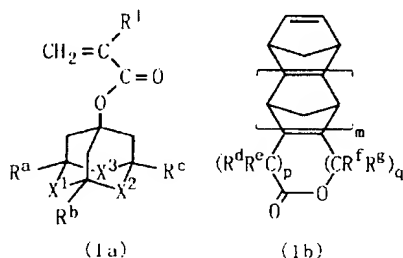
く、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こる。また、溶解度パラメーターの値が $12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} [24.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}]$ より大きいと、基板にはじかれて塗布することが困難になりやすい上、アルカリ現像液に対する親和性が高くなり、その結果、露光部と未露光部の溶解性のコントラストが悪くなって解像度が低下する。

【0029】本発明では、高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば5000~50000程度、好ましくは7000~20000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.8~3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0030】前記式(IIg)、(IIIf)及び(IIIg)で表される各モノマー単位は、それぞれ対応するエチレン性不飽和化合物を(コ)モノマーとして、また、式(Ia)、(Ib)、(IIa)~(IIf)、(IIla)~(IIle)で表される各モノマー単位は、それぞれ対応する(メタ)アクリル酸又はそのエステルを(コ)モノマーとして重合に付すことにより形成できる。重合は、溶液重合、熔融重合など、アクリル系ポリマーやポリオレフィン系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

【0031】[式(Ia)及び(Ib)のモノマー単位]前記式(Ia)のモノマー単位に対応するモノマーは下記式(1a)で、式(Ib)のモノマー単位に対応するモノマーは下記式(1b)で表される。なお、これらのモノマーにおいて立体異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【化9】



(式中、 $R^1, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 及び R^g は、同一又は異なつて、水素原子又はメチル基を示し、 X^1, X^2 及び X^3 は $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-$ を示す。 X^1, X^2 及び X^3 のうち少なくとも1つは $-\text{CO}-\text{O}-$ である。m、p及びqはそれぞれ0~2の整数を示す)

【0032】式(1a)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる

1-1 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5-ジオン($R^1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $R^a=R^b=R^c=\text{H}$ 、 $X^1=-\text{CO}-\text{O}-$ (左側が R^a の結合している炭素原子側)、 $X^2=-\text{CO}-\text{O}-$ (左側が R^b の結合している炭素原子側)、 $X^3=-\text{CH}_2-$)

$=X^3=-\text{CH}_2-$)

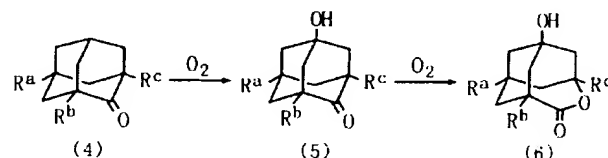
[1-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5,8-ジオン($R^1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $R^a=R^b=R^c=\text{H}$ 、 $X^1=-\text{CO}-\text{O}-$ (左側が R^a の結合している炭素原子側)、 $X^2=-\text{CO}-\text{O}-$ (左側が R^b の結合している炭素原子側)、 $X^3=-\text{CH}_2-$)

[1-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,8-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5,7-ジオン($R^1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $R^a=R^b=R^c=\text{H}$ 、 $X^1=-\text{O}-\text{CO}-$ (左側が R^a の結合している炭素原子側)、 $X^2=-\text{CO}-\text{O}-$ (左側が R^b の結合している炭素原子側)、 $X^3=-\text{CH}_2-$)

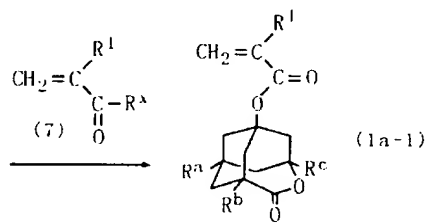
[1-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-5,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-4,8-ジオン($R^1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $R^a=R^b=R^c=\text{H}$ 、 $X^1=-\text{CO}-\text{O}-$ (左側が R^a の結合している炭素原子側)、 $X^2=-\text{O}-\text{CO}-$ (左側が R^b の結合している炭素原子側)、 $X^3=-\text{CH}_2-$)

【0033】上記式(1a)で表される化合物のうち、 $X^2=-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $X^1=X^3=-\text{CH}_2-$ である化合物(1a-1)は、例えば、下記反応工程式に従つて得ることができる。

【化10】



30



(式中、 R^x は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基を示す。 R^1, R^a, R^b, R^c は前記に同じ)

【0034】この反応工程式において、式(5)で表される化合物は、式(4)で表される2-アダマンタン化合物を、N-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、バナジウム化合物(例えば、バナジウム(III)アセチルアセトナト等)及びマンガン化合物(例えば、マンガン(II)アセチルアセトナト等)の存在下、酸素と反応させることにより得ることができる。この際、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、式(4)で表される化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。また、バナジウム化合物及びマンガン化合物の総使用量は、例えば、式(4)で表される化合物1

モルに対して、0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。バナジウム化合物とマンガン化合物との比率(金属原子比)は、例えば、前者/後者=99/1~1/99、好ましくは95/5~10/90程度である。酸素は式(4)で表される化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、20~200℃程度、好ましくは30~150℃程度の温度で行われる。

【0035】こうして得られた式(5)で表される5-ヒドロキシ-2-アダマンタノン化合物を、N-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属系助触媒の存在下、第1級又は第2級アルコールと共に、分子状酸素により酸化すると、バイヤービリガー型の反応が進行して、式(6)で表される1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン化合物が生成する。前記第1級又は第2級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、1-フェニルエタノール、ベンズヒドロールなどが挙げられる。好ましくは第2級アルコールである。前記アルコールは共酸化剤として機能し、通常、系内でアルデヒド、カルボン酸又はケトンに変換される。N-ヒドロキシイミド系触媒は、式(5)の化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、式(5)の化合物1モルに対して、例えば0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。前記アルコールの使用量は、式(5)の化合物1モルに対して、例えば0.5~100モル、好ましくは1~50モル程度である。酸素は式(5)の化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリル、ベンズニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類等の溶媒中、常圧又は加圧下、20~200℃程度、好ましくは30~150℃程度の温度で行われる。なお、式(6)の化合物は、一般的なバイヤービリガー反応、すなわち、化合物(5)と過酸化水素等の過酸化物質やm-クロロ過安息香酸等の過酸との反応により得ることもできる。

【0036】上記反応で生成した1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン化合物(6)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(7)との反応(エステル化反応)は、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用の方法により行うことができる。また、化合物(6)と(メタ)アクリル酸ビニル、(メ

タ)アクリル酸2-プロペニルなどの(メタ)アクリル酸アルケニルとを、周期表第3族元素化合物触媒(例えば、酢酸サマリウム、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)の存在下で反応(エステル交換反応)させると、温和な条件下で効率よく式(1a-1)で表される化合物を得ることができる。この場合、(メタ)アクリル酸アルケニルの使用量は、化合物(6)1モルに対して、例えば0.8~5モル、好ましくは1~1.5モル程度である。周期表第3族元素化合物触媒の使用量は、化合物(6)1モルに対して、例えば0.001~1モル、好ましくは0.01~0.25モル程度である。この反応は、反応に不活性な溶媒中、例えば0~150℃、好ましくは25~120℃程度の温度で行われる。

【0037】上記式(1a)で表される化合物のうち、 $X^1 = -CO-O-$ で且つ $X^2 = X^3 = -CH_2-$ である化合物、 $X^3 = -CO-O-$ で且つ $X^1 = X^2 = -CH_2-$ である化合物は、対応するアダマンタノン化合物から上記と同様の方法により製造できる。また、 $-CO-O-$ 基を複数個有する化合物は、対応するアダマンタンジオン又はアダマンタントリオン化合物から上記の方法に準じて製造できる。

【0038】式(1b)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[1-5] 4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-エン-5-オン($R^f = R^g = H$, $p = 0$, $q = 1$, $m = 0$)

[1-6] 3-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-エン-4-オン($R^d = R^e = H$, $p = 1$, $q = 0$, $m = 0$)

[1-7] 5-オキサトリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン-9-エン-6-オン($R^f = R^g = H$, $p = 0$, $q = 2$, $m = 0$)

[1-8] 4-オキサトリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン-9-エン-5-オン($R^d = R^e = R^f = R^g = H$, $p = 1$, $q = 1$, $m = 0$)

[1-9] 4-オキサペンタシクロ[6.5.1.1^{3,12}.0^{2,6}.0^{8,13}]ペンタデカン-10-エン-5-オン($R^f = R^g = H$, $p = 0$, $q = 1$, $m = 1$)

[1-10] 3-オキサペンタシクロ[6.5.1.1^{3,12}.0^{2,6}.0^{8,13}]ペンタデカン-10-エン-4-オン($R^d = R^e = H$, $p = 1$, $q = 0$, $m = 1$)

[1-11] 5-オキサペンタシクロ[6.6.1.1^{3,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘキサデカン-11-エン-6-オン($R^f = R^g = H$, $p = 0$, $q = 2$, $m = 1$)

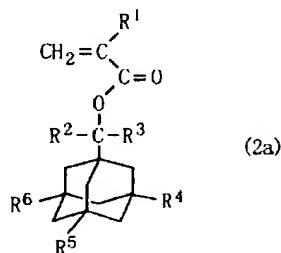
[1-12] 4-オキサペンタシクロ[6.6.1.1^{3,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘキサデカン-11-エン-5-オン($R^d = R^e = R^f = R^g = H$, $p = 1$, $q = 1$, $m = 1$)

【0039】これらの化合物は公知の方法又はそれに準

じた方法により得ることができる。例えば、化合物 [1-5] はシクロペンタジエンと 2, 5-ジヒドロフラン-2-オンとのディールスアルダー反応等により得ることができる。また、化合物 [1-6] は、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、第41巻、第7号、(1976)、第1221頁に記載の方法、化合物 [1-7] は、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、第50巻、第25号、第5193頁 (1985) に記載の方法、化合物 [1-8] は、テトラヘドロン・レター (Tetrahedron Lett.) 第4099頁、(1976) に記載の方法により製造できる。化合物 [1-9] ~ [1-12] は、それぞれ、化合物 [1-5] ~ [1-8] 又はその誘導体とシクロペンタジエンとのディールスアルダー反応等により得ることができる。

【0040】 [式 (IIa) のモノマー単位] 前記式 (IIa) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2a)

【化11】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1~8の炭化水素基を示し、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はメチル基を示す) で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

【0041】 [2-1] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=R³=CH₃、R⁴=R⁵=R⁶=H)

[2-2] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=R³=CH₃、R⁴=OH、R⁵=R⁶=H)

[2-3] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=R³=CH₂CH₃、R⁴=R⁵=R⁶=H)

²=R³=CH₂CH₃、R⁴=R⁵=R⁶=H)

[2-4] 1-ヒドロキシ-3-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=R³=CH₂CH₃、R⁴=OH、R⁵=R⁶=H)

[2-5] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=CH₃、R³=CH₂CH₃、R⁴=R⁵=R⁶=H)

[2-6] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=CH₃、R³=CH₂CH₃、R⁴=OH、R⁵=R⁶=H)

[2-7] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2-ジメチルプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=CH₃、R³=CH(CH₃)₂、R⁴=R⁵=R⁶=H)

[2-8] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2-ジメチルプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=CH₃、R³=CH(CH₃)₂、R⁴=OH、R⁵=R⁶=H)

[2-9] 1, 3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=R³=CH₃、R⁴=R⁵=OH、R⁶=H)

[2-10] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 5-ジヒドロシアダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=R³=CH₂CH₃、R⁴=R⁵=OH、R⁶=H)

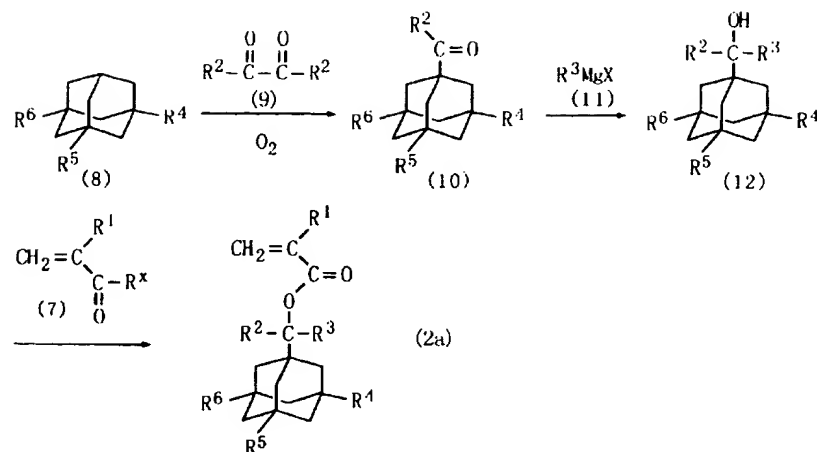
[2-11] 1, 3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=CH₃、R³=CH₂CH₃、R⁴=R⁵=OH、R⁶=H)

[2-12] 1, 3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2-ジメチルプロピル)アダマンタン (R¹=H又はCH₃、R²=CH₃、R³=CH(CH₃)₂、R⁴=R⁵=OH、R⁶=H)

【0042】上記式 (2a) で表される化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化12】

21



(式中、Xはハロゲン原子を示し、 R^x 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は前記に同じ)

【0043】この反応工程式において、原料として用いるアダマンタン誘導体(8)のうち $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ の何れかがヒドロキシル基である化合物は、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入することにより得ることができる。例えば、アダマンタン化合物をN-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属系助触媒の存在下、酸素と接触させることにより、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入できる。この方法において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。酸素はアダマンタン化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、0~200℃程度、好ましくは30~150℃程度の温度で行われる。反応条件を選択することにより、アダマンタン環に複数のヒドロキシル基を導入することができる。

【0044】アダマンタン誘導体(8)と1,2-ジカルボニル化合物(例えば、ジアセチルなど)(9)及び酸素との反応は、コバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属化合物及び/又はN-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシイミド系触媒の存在下で行うことができる。1,2-ジカルボニル化合物(9)の使用量は、アダマンタン誘導体(8)1モルに対して1モル以上(例えば1~50モル)、好ましくは1.5~20モル、さらに好ま

しくは3~10モル程度である。前記金属化合物の使用量は、アダマンタン誘導体(8)1モルに対して、例えば0.0001~0.1モル程度である。N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン誘導体(8)1モルに対して、例えば、0.001~0.7モル程度である。酸素はアダマンタン誘導体(8)に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸などの有機酸ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応は、常圧又は加圧下、例えば30~250℃、好ましくは40~200℃程度の温度で行われる。

【0045】こうして得られるアシルアダマンタン誘導体(10)とグリニヤール試薬(11)との反応は、通常のグリニヤール反応に準じて行うことができる。グリニヤール試薬(11)の使用量は、アシルアダマンタン誘導体(10)1モルに対して、例えば0.7~3モル、好ましくは0.9~1.5モル程度である。アシルアダマンタン誘導体(10)がアダマンタン環にヒドロキシル基を有するときは、その数に応じて前記グリニヤール試薬の量を増加する。反応は、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の中で行われる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。

【0046】上記反応で生成したアダマンタンメタノール誘導体(12)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(7)との反応(エステル化反応)は、前記式(6)で表される化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(7)との反応に準じて行うことができる。

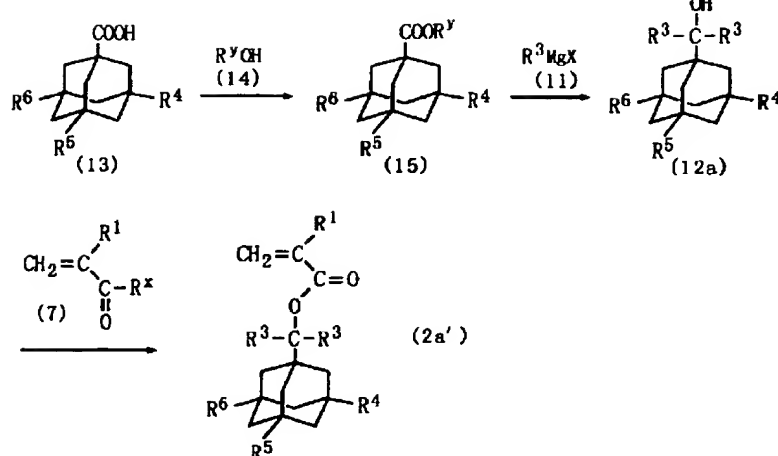
【0047】また、上記式(2a)で表される化合物のうち、 R^2 と R^3 が同一の基である化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる

【化13】

22

23

24



(式中、 R^y は炭化水素基を示す。X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^x は前記に同じ)

【0048】前記 R^y における炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などの C_{1-6} 脂肪族炭化水素基；フェニル基等が挙げられる。

【0049】この反応工程式において、原料として用いるアダマンタンカルボン酸誘導体(13)は、アダマンタン化合物のアダマンタン環にカルボキシル基を導入することにより製造できる。例えば、アダマンタン化合物をN-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じて、コバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属系助触媒の存在下、一酸化炭素及び酸素と接触させることにより、アダマンタン化合物のアダマンタン環にカルボキシル基を導入できる。このカルボキシル化反応において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。一酸化炭素及び酸素の使用量は、例えば、アダマンタン化合物1モルに対して、それぞれ1モル以上及び0.5モル以上である。一酸化炭素と酸素の割合は、例えば、前者/後者(モル比)＝1/9.9～9.9/1程度、好ましくは50/50～9.5/5程度である。カルボキシル化反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、0～200℃程度、好ましくは10～150℃程度の温度で行われる。なお、反応条件を選択することにより、アダマンタン環に複数のカルボキシル基を導入できる。

【0050】アダマンタンカルボン酸誘導体(13)とヒドロキシ化合物(14)との反応は、例えば触媒等を用いた慣用のエステル化法に従って行うことができる。

20

30

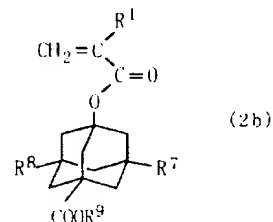
40

【0051】式(15)で表されるアダマンタンカルボン酸エステルとグリニヤール試薬(11)との反応は、通常、反応に不活性な溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類中などで行われる。反応温度は、例えば0～100℃程度、好ましくは10～40℃程度である。グリニヤール試薬(11)の使用量は、アダマンタンカルボン酸エステル(15)に対して、例えば2～4当量程度である。

【0052】アダマンタンメタノール誘導体(12a)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(7)との反応(エステル化反応)は、前記式(6)で表される化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(7)との反応に準じて行うことができる。このようにして、式(2a)で表される化合物のうち、 R^2 と R^3 とが同一の炭化水素基である(例えば、 $R^2=R^3$ ＝エチル基)化合物(2a')を簡易に調製することができる。

【0053】〔式(11b)のモノマー単位〕前記式(11b)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(2b)

【化14】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又は $-COOR^9$ 基を示し、 R^9 は t -ブチル基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセハニル基を示す)で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

【0054】2-(13-1-ヒドロキシアダマンタン-13-メタ)アクリロイルオキシアダマンタン- $(R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^7=R^8=H$ 、 $R^9=t$ -ブチル基)

50

〔2-14〕 1, 3-ビス (t-ブトキシカルボニル) -5- (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン [$R^1=H$ 又は CH_3 , $R^7=t$ -ブトキシカルボニル基, $R^8=H$, $R^9=t$ -ブチル基]

〔2-15〕 1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5- (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^7=OH$, $R^8=H$, $R^9=t$ -ブチル基)

〔2-16〕 1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ) アクリロイルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^7=R^8=H$, $R^9=2$ -テトラヒドロピラニル基)

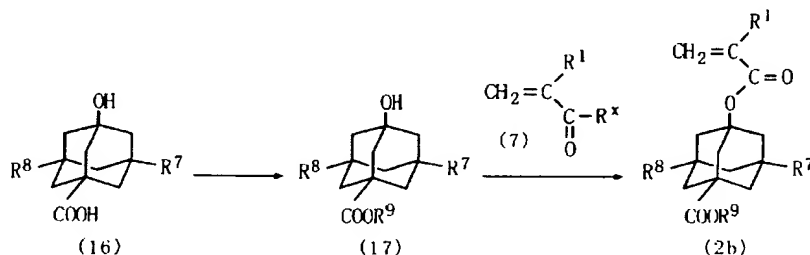
*

* 〔2-17〕 1, 3-ビス (2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) -5- (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^7=2$ -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基, $R^8=H$, $R^9=2$ -テトラヒドロピラニル基)

〔2-18〕 1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ) アクリロイルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^7=OH$, $R^8=H$, $R^9=2$ -テトラヒドロピラニル基)

【0055】上記式 (2b) で表される化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化15】



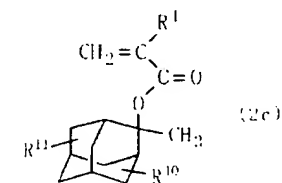
(式中、 R^x , R^1 , R^7 , R^8 , R^9 は前記に同じ)

【0056】この反応工程式において、カルボキシアダマンタノール誘導体 (16) の1-アダマンタノール誘導体 (17) への変換 (カルボキシル基の保護化) は、慣用の方法、例えば、カルボキシアダマンタノール誘導体 (16) とイソブチレン、ジヒドロフラン、ジヒドロピランなどを反応させることにより行うことができる。

【0057】この際、原料として用いるカルボキシアダマンタノール誘導体 (16) は、アダマンタン化合物のアダマンタン環にヒドロキシル基及びカルボキシル基を導入することにより得ることができる。アダマンタン環へのヒドロキシル基、カルボキシル基の導入は、前記と同様にして行うことができる。

【0058】1-アダマンタノール誘導体 (17) と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (7) との反応 (エステル化反応) は、前記式 (6) で表される化合物と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (7) との反応に準じて行うことができる。

【0059】〔式 (11c) のモノマー単位〕前記式 (11c) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2c)



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基又はオキシ基を示す) で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

【0060】〔2-19〕 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{10}=R^{11}=H$)

〔2-20〕 1-ヒドロキシ-2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{10}=1-OH$, $R^{11}=H$)

〔2-21〕 5-ヒドロキシ-2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{10}=5-OH$, $R^{11}=H$)

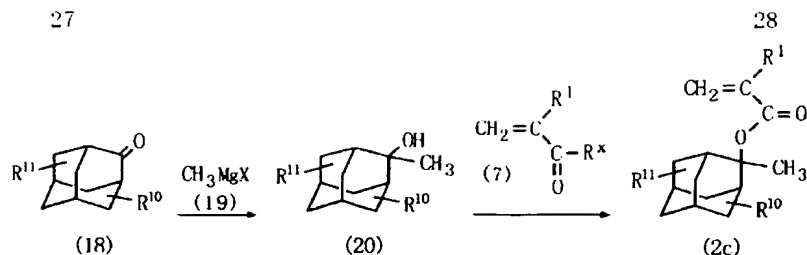
〔2-22〕 1, 3-ジヒドロキシ-2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{10}=1-OH$, $R^{11}=3-OH$)

〔2-23〕 1, 5-ジヒドロキシ-2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{10}=1-OH$, $R^{11}=5-OH$)

〔2-24〕 1, 3-ジヒドロキシ-6-(メタ) アクリロイルオキシ-6-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{10}=1-OH$, $R^{11}=3-OH$)

【0061】上記式 (2c) で表される化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる

【化17】



(式中、X、R¹、R¹⁰、R¹¹、R^xは前記に同じ)

【0062】この反応工程式において、アダマンタノン誘導体 (18) とグリニヤール試薬 (19) との反応は、慣用のグリニヤール反応に準じて行うことができる。グリニヤール試薬 (19) の使用量は、アダマンタノン誘導体 (18) 1 モルに対して、例えば 0.7 ~ 3 モル、好ましくは 0.9 ~ 1.5 モル程度である。アダマンタノン誘導体 (18) がアダマンタン環にヒドロキシル基を有するときは、その数に応じて前記グリニヤール試薬の量を増加する。反応は、反応に不活性な溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の中で行われる。反応温度は、例えば 0 ~ 150℃、好ましくは 20 ~ 100℃程度である。

【0063】こうして得られる 2-アダマンタノール誘導体 (20) を (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (7) と反応させることにより (エステル化反応)、前記式 (2c) で表される化合物を得ることができる。エステル化反応は、前記式 (6) の化合物と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (7) との反応に準じて行うことができる。

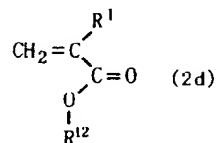
【0064】なお、上記方法において原料として用いるアダマンタノン誘導体 (18) のうちアダマンタン環にヒドロキシル基を有する化合物は、2-アダマンタノン類を、N-ヒドロキシフタルイミド等の N-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物、マンガン化合物、バナジウム化合物などの金属系助触媒の存在下、酸素と接触させて、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入することにより製造できる。この方法において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、2-アダマンタノン類 1 モルに対して、例えば 0.0001 ~ 1 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.5 モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、2-アダマンタノン類 1 モルに対して、例えば 0.0001 ~ 0.7 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.5 モル程度である。酸素は 2-アダマンタノン類に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素等の溶媒中、常圧又は加圧下、0 ~ 200℃程度、好ましくは 30 ~ 150℃程度の温度で行われる。

【0065】また、アダマンタノン誘導体 (18) のうちアダマンタン環にヒドロキシル基を有する化合物は、アダマンタン類と酸素とを、前記 N-ヒドロキシイミド系触媒と強酸 (例えば、ハロゲン化水素、硫酸など) と、

必要に応じて前記金属系助触媒の存在下で反応させることにより製造することもできる。前記強酸の使用量は、アダマンタン類 1 モルに対して、例えば 0.00001 ~ 1 モル、好ましくは 0.0005 ~ 0.7 モル程度である。他の反応条件は、前記のヒドロキシル基導入反応と同様である。

【0066】[式 (II d) のモノマー単位] 前記式 (II d) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2 d)

【化 18】

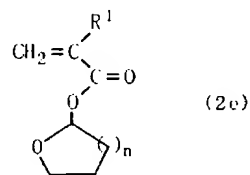


(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R¹²は、式中に示される酸素原子との結合部位に第 3 級炭素原子を有する炭化水素基を示す) で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-25] t-ブチル (メタ) アクリレート (R¹=H 又は CH₃、R¹²=t-ブチル基)

【0067】[式 (II e) のモノマー単位] 前記式 (II e) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2 e)

【化 19】



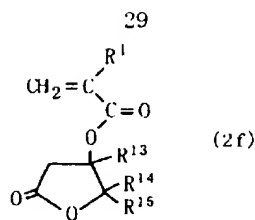
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、n は 1 ~ 3 の整数を示す) で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-26] 2-テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート (R¹=H 又は CH₃、n=2)

[2-27] 2-テトラヒドロフランニル (メタ) アクリレート (R¹=H 又は CH₃、n=1)

【0068】[式 (II f) のモノマー単位] 前記式 (II f) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2 f)

【化 20】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す)で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

【0069】 [2-28] 3-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=R^{14}=R^{15}=H$)

[2-29] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=CH_3$ 、 $R^{14}=R^{15}=H$)

10

* [2-30] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=R^{15}=H$ 、 $R^{14}=CH_3$)

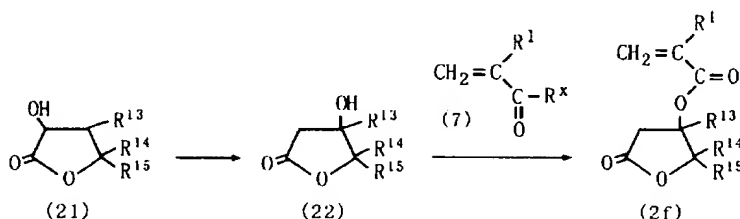
[2-31] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 4-ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=R^{14}=CH_3$ 、 $R^{15}=H$)

[2-32] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4-ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=H$ 、 $R^{14}=R^{15}=CH_3$)

[2-33] 3-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 4, 4-トリメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=R^{14}=R^{15}=CH_3$)

【0070】前記式(2f)で表される化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化21】



(式中、 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^X は前記に同じ)

【0071】上記の反応工程式において、式(21)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類の式(22)で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類への変換(異性化)は、式(21)の化合物を、必要に応じて水や、硫酸、塩酸等の酸を少量添加した溶媒中に溶解させることにより行うことができる。溶媒としては、

特に限定されず、例えば、アセトニトリル、酢酸、酢酸エチルなどを使用できる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。原料として用いる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類(21)は、後述の式(26)で表される化合物と同様にして製造できる。なお、式(22)の化合物は、式(21)の化合物を五酸化リンと反応させて(脱水反応)、対応する α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトンとし、これを過酸化水素やm-クロロ過安息香酸等の過酸と反応させて二重結合をエポキシ化し、次いでPd-C等の触媒の存在下、水素添加することにより得ることもできる。また、式(22)の化合物は、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類を得る公知の方法により製造することもできる

【0072】 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類(22)と式(7)で表される(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応は、前記式(6)の化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(7)との反応に準じて行うことができる

【0073】「式(11a)のモノマー単位」前記式(11a)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(3a)

【化23】

【0074】「式(11a)のモノマー単位」前記式(11a)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(3a)

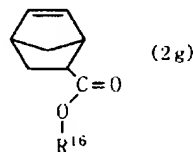
【0075】「式(11a)のモノマー単位」前記式(11a)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(3a)

【0076】「式(11a)のモノマー単位」前記式(11a)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(3a)

30

g)

【化22】



(式中、 R^{16} はt-ブチル基、2-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセパニル基を示す)で表され、その代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

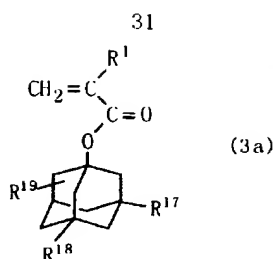
【0074】 [2-34] 5-t-ブトキシカルボニルノルボルネン ($R^{16}=t$ -ブチル基)

[2-35] 5-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ノルボルネン ($R^{16}=2$ -テトラヒドロピラニル基)

[2-36] 5-(2-テトラヒドロフランオキシカルボニル)ノルボルネン ($R^{16}=2$ -テトラヒドロフラン基)

【0075】「式(11a)のモノマー単位」前記式(11a)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(3a)

【化23】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{17} 及び
 R^{18} は、同一又は異なって、水素原子、ヒドロキシル基
 又はカルボキシル基を示し、 R^{19} はヒドロキシル基、オ
 キソ基又はカルボキシル基を示す)で表され、その代表
 的な化合物には下記の化合物が含まれる。

【0076】 [3-1] 1-ヒドロキシ-3-(メタ)ア
 クリロイルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 R
 $^{19}=OH$ 、 $R^{17}=R^{18}=H$)

[3-2] 1, 3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロ
 イルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{19}=R$
 $^{17}=OH$ 、 $R^{18}=H$)

[3-3] 1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオ
 キシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{19}=COO$
 H 、 $R^{17}=R^{18}=H$)

[3-4] 1, 3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロ
 イルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{19}=R$
 $^{17}=COOH$ 、 $R^{18}=H$)

[3-5] 1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-(メ
 タ)アクリロイルオキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は C
 H_3 、 $R^{19}=OH$ 、 $R^{17}=COOH$ 、 $R^{18}=H$)

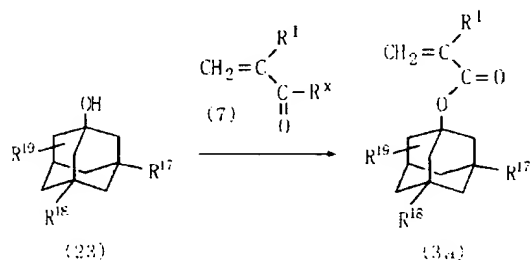
[3-6] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソ
 アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{19}=4-オキソ$
 基、 $R^{17}=R^{18}=H$)

[3-7] 3-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオ
 キシ-4-オキソアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 R
 $^{19}=4-オキソ基$ 、 $R^{17}=3-OH$ 、 $R^{18}=H$)

[3-8] 7-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオ
 キシ-4-オキソアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 R
 $^{19}=4-オキソ基$ 、 $R^{17}=7-OH$ 、 $R^{18}=H$)

【0077】前記式(3a)で表される化合物は、例え
 ば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化24】



(式中、 R^1 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^X は前記に同じ)

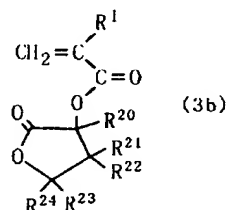
【0078】この反応工程式において、1-アダマンタ
 ノール誘導体(23)と(メタ)アクリル酸又はその誘導

32

体(7)との反応は、前記化合物(6)と(メタ)アク
 リル酸又はその誘導体(7)との反応に準じて行うこ
 とができる。原料として用いる1-アダマンタノール誘導
 体(23)は、例えば、アダマンタン化合物のアダマンタ
 ン環にヒドロキシル基又はカルボキシル基を導入するこ
 とにより得られる。アダマンタン環へのヒドロキシル基
 及びカルボキシル基の導入は、前記と同様にして行うこ
 とができる。

【0079】[式(IIIb)のモノマー単位]前記式(II
 Ib)のモノマー単位を形成するモノマーは、下記式(3
 b)

【化25】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{20} 、 R
 21 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、同一又は異なって、水素原
 子又はメチル基を示す)で表され、その代表的な例には
 下記の化合物が含まれる。

【0080】[3-9] 2-(メタ)アクリロイルオキシ
 -γ-ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{20}=R^{21}$
 $=R^{22}=R^{23}=R^{24}=H$)

[3-10] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル
 -γ-ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^{20}=CH$
 3 、 $R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=H$)

[3-11] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4-ジ
 メチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 R^{20}
 $=R^{21}=R^{22}=H$ 、 $R^{23}=R^{24}=CH_3$)

[3-12] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 4, 4-
 トリメチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は C
 H_3 、 $R^{20}=R^{21}=R^{24}=CH_3$ 、 $R^{22}=H$)

[3-13] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 4, 4-
 トリメチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は C
 H_3 、 $R^{20}=R^{22}=H$ 、 $R^{21}=R^{23}=R^{24}=CH_3$)

[3-14] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 3,
 4, 4-テトラメチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$
 又は CH_3 、 $R^{20}=R^{21}=R^{23}=R^{24}=CH_3$ 、 $R^{22}=$
 H)

[3-15] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 3, 4-
 トリメチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は C
 H_3 、 $R^{20}=R^{24}=H$ 、 $R^{21}=R^{22}=R^{23}=CH_3$)

[3-16] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 3,
 3, 4-テトラメチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$
 又は CH_3 、 $R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=CH_3$ 、 $R^{24}=$
 H)

[3-17] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 3,
 4, 4-テトラメチル-γ-ブチロラクトン ($R^1=H$

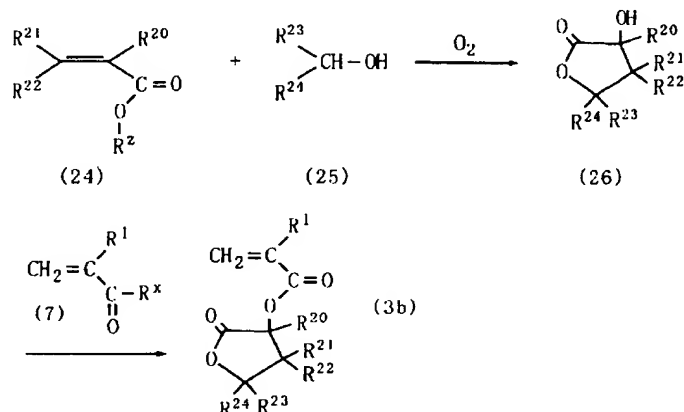
又は CH_3 、 $\text{R}^{20}=\text{H}$ 、 $\text{R}^{21}=\text{R}^{22}=\text{R}^{23}=\text{R}^{24}=\text{C}$
 H_3)

〔3-18〕 2- (メタ) アクリロイルオキシ- 2, 3,
 3, 4, 4-ペンタメチル- γ -ブチロラクトン (R^1
 $=\text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}^{20}=\text{R}^{21}=\text{R}^{22}=\text{R}^{23}=\text{R}^{24}=\text{C}$ *

* H_3)

【0081】前記式 (3b) で表される化合物は、例え
 ば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化26】



(式中、 R^z は炭化水素基を示す。 R^1 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^x は前記に同じ)

【0082】上記反応工程式中、 R^z における炭化水素
 基としては、メチル、エチル、プロピル、*s*-ブチル、
t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1~6程度
 の脂肪族炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基又はアル
 キニル基)；フェニル基、ナフチル基などの芳香族炭
 化水素基；シクロアルキル基などの脂環式炭化水素基な
 どが挙げられる。

【0083】 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル (24)
 とアルコール (25) と酸素との反応は、*N*-ヒドロキシ
 フタルイミドなどの*N*-ヒドロキシイミド系触媒と、必
 要に応じてコバルト化合物 (例えば、酢酸コバルト、コ
 バルトアセチルアセトナト等) などの金属系助触媒の存
 在下で行われる。

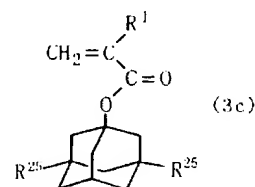
α 、 β -不飽和カルボン酸エステル (24) とアルコール (25) の比率は、両化合物の種類
 (価格、反応性等) により適宜選択できる。例えば、アル
 コール (25) を α 、 β -不飽和カルボン酸エステル
 (24) に対して過剰 (例えば、2~50モル倍程度) に
 用いてもよく、逆に、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステ
 ル (24) をアルコール (25) に対して過剰に用いてもよ
 い。*N*-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、 α 、 β -
 不飽和カルボン酸エステル (24) とアルコール (25) の
 うち少量用いる方の化合物1モルに対して、例えば0.
 0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル
 程度である。また、金属系助触媒の使用量は、 α 、 β -
 不飽和カルボン酸エステル (24) とアルコール (25) の
 うち少量用いる方の化合物1モルに対して、例えば0.
 0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5
 モル程度である。酸素は α 、 β -不飽和カルボン酸エス
 テル (24) とアルコール (25) のうち少量用いる方の化
 合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例え
 ば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル

類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化
 水素、酢酸エチルなどのエステル類などの溶媒中、常圧
 又は加圧下、0~150℃程度、好ましくは30~10
 0℃程度の温度で行われる。

【0084】こうして得られた α -ヒドロキシ- γ -ブ
 チロラクトン誘導体 (26) と (メタ) アクリル酸又はそ
 の誘導体 (7) との反応は、前記化合物 (6) と (メ
 タ) アクリル酸又はその誘導体 (7) との反応に準じて
 行うことができる。

【0085】〔式 (IIIc) のモノマー単位〕前記式 (II
 Ic) のモノマー単位を形成するモノマーは、下記式 (3
 c)

【化27】



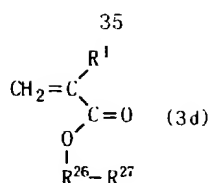
(式中、 R^1 及び R^{25} は、同一又は異なって、水素原子
 又はメチル基を示す) で表され、その具体例として下記
 の化合物が挙げられる。これらの化合物は公知乃至慣用
 の方法により製造できる。

〔3-19〕 1- (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン
 ($\text{R}^1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}^{25}=\text{H}$)

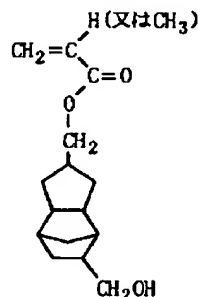
〔3-20〕 1- (メタ) アクリロイルオキシ- 3, 5-ジ
 メチルアダマンタン ($\text{R}^1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}^{25}=\text{C}$
 H_3)

【0086】〔式 (IIId) のモノマー単位〕前記式 (II
 Id) のモノマー単位を形成するモノマーは、下記式 (3
 d)

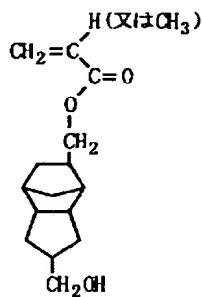
【化28】



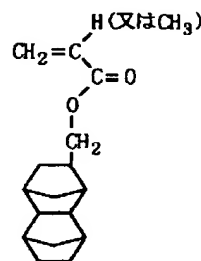
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{26} はトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デシルメチル基、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕ドデシルメチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基又は2-ノルボルニルメチル基を示し、 R^{27} は R^{26} の置換基であり、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は $-\text{COOR}^{28}$ 基を示し、 R^{28} はt-ブチル基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-オキセパニル基を示す)で表され、その代表的な例には下記の化合物が含まれる。これらの化合物は、公知乃至慣用の方法、例えば、対応するアルコール($\text{HO}-\text{R}^{26}-\text{R}^{27}$)と前記(メタ)アクリル酸又*



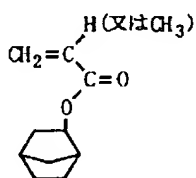
[3d-1]



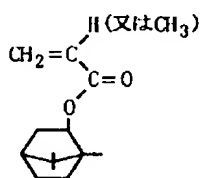
[3d-2]



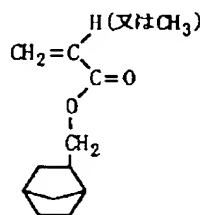
[3d-3]



[3d-4]



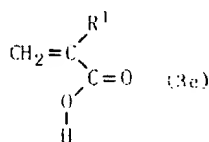
[3d-5]



[3d-6]

【0089】〔式(IIIe)のモノマー単位〕前記式(IIIe)のモノマー単位を形成するモノマーは、下記式(3e)

【化30】



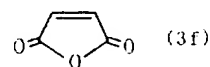
(式中、 R^1 は前記に同じ)で表され、その具体例は下記の化合物である

3-29. (メタ)アクリル酸($\text{R}^1=\text{H}$ 又は CH_3)

【0090】式(IIIe)のモノマー単位 前記式(IIIe)のモノマー単位を形成するモノマーは、下記式(3f)

f)

【化31】

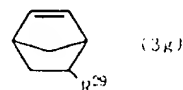


で表される下記の化合物である。

3-27. 無水マレイン酸

【0091】〔式(IIIg)のモノマー単位〕前記式(IIIg)のモノマー単位を形成するモノマーは、下記式(3g)

【化32】



で表される下記の化合物である

[3-28] ノルボルネン ($R^{29}=H$)

[3-29] 5-ヒドロキシ-2-ノルボルネン ($R^{29}=OH$)

【0092】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0093】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0094】光酸発生剤の使用量は、照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0095】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでもよい。

【0096】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後バークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0097】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布

手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μm 、好ましくは0.3~2 μm 程度である。

【0098】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm²、好ましくは10~500mJ/cm²程度である。

【0099】照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0100】

【発明の効果】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、ラクトン環の結合した特定構造の脂環式骨格を有するモノマー単位を含んでいるので、基板に対して優れた密着性を示し、しかも現像液に対して膨潤しにくい。また、前記モノマー単位と他の特定構造のモノマー単位とを組み合わせることにより、基板に対する密着性、透明性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性をバランスよく発現できる。本発明の半導体の製造方法によれば、レジストとして上記のような優れた特性を有する高分子化合物を用いるので、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

【0101】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「アクリレート」とあるのは、明細中に記載の化合物番号に相当する2つの化合物のうちアクリロイルオキシ基を有する化合物を示し、「メタクリレート」とあるのは、前記2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のモル%を示す。

【0102】製造例1

（1-アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1]ウンデカン-5-オン[1-1（アクリレート）]の製造）

2-アタマンタノン0.1モル、N-ヒドロキシフタルイミド10ミリモル、バナジウムアセチルアセトナトV(AA) 0.33ミリモル、マンガンアセチルアセトナトMn(AA) 0.17ミリモル、及び酢酸250mLの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧（0.101MPa））、85℃で10時間撹拌した。反応混合物を濃縮後、酢酸エチルで抽出した。有機層を一部濃縮した後、冷却することにより晶析し、下記式で表される5-

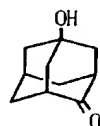
39

ヒドロキシ-2-アダマンタノン (収率48%) を得た。2-アダマンタノンの転化率は74%であった。

【5-ヒドロキシ-2-アダマンタノンのスペクトルデータ】 IR (cm⁻¹) : 3410, 2920, 2810, 1720, 1440, 1330, 1240, 1060, 880

MS m/e : 166 ([M⁺]), 148, 119

【化33】

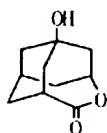


上記方法により得た5-ヒドロキシ-2-アダマンタノン100ミリモル、ベンズヒドロール200ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド10ミリモル、酢酸コバルト(II) 0.1ミリモル、及びベンズニトリル200mlの混合物を、酸素雰囲気下[1気圧(0.101MPa)]、75℃で6時間撹拌した。反応混合液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表される1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンを収率48%で得た。5-ヒドロキシ-2-アダマンタノンの転化率は67%であった。

【1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンのスペクトルデータ】

MS m/e : 182 ([M⁺]), 138, 120

【化34】



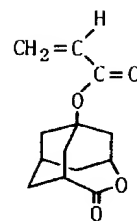
上記方法により得た1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン50ミリモル、アクリル酸クロリド150ミリモル、トリエチルアミン150ミリモル、及びトルエン250mlの混合物を60℃で4時間撹拌した。反応混合液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表される1-アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンを収率50%で得た。1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンの転化率は73%であった。

【1-アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンのスペクトルデータ】

MS m/e : 236 ([M⁺]), 190, 120, 55

【化35】

40



【0103】製造例2

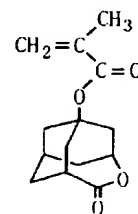
(1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン [1-1 (メタクリレート)] の製造)

1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンと反応させる化合物として、アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、下記式で表される1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンを得た。

【1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンのスペクトルデータ】

MS m/e : 250 ([M⁺]), 190, 120, 69

【化36】



30

【0104】製造例3

(1-(1-アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)アダマンタン [2-3 (アクリレート)] の製造)

フラスコに、あらかじめ臭化エチルと金属マグネシウムとから調製した13重量%エチルマグネシウムブロミド-テトラヒドロフラン溶液61.51g (0.060モル) を仕込んだ。この溶液に、内温を35℃以下に保持しつつ、1-アダマンタンカルボン酸n-ブチルエステル4.76g (0.02モル) をテトラヒドロフラン7.21gに溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で1時間撹拌した。10重量%硫酸水溶液32.37g中に、上で得られた反応混合液を、内温を35℃以下に保持しつつ滴下した後、5重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、分液させた。水層をベンゼン22.24gで2回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水22.24gで洗淨し、続いて無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、濾過し、濾液を減圧下で濃縮して、α, α-ジエチル-1-アダマンタンメタノールを得た。1-アダマンタンカルボン酸n-ブチルエステル基準の収率は15.5%であった。

[α 、 α -ジエチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ]

GC-MS m/e : 204, 193, 175, 161, 147, 135, 86, 79, 67, 57, 41
上記方法により得た α 、 α -ジエチル-1-アダマンタンメタノール10ミリモル、トリエチルアミン20ミリモル及びテトラヒドロフラン40mlの混合液に、アクリル酸クロリド15ミリモルを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、標記化合物を収率72%で得た。

[スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.15-1.55 (m, 10H), 1.59-1.76 (m, 10H), 2.03 (m, 3H), 5.72 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

【0105】製造例4

(1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン [2-5 (アクリレート)] の製造)
アダマンタン0.3モル、ピアセチル1.8モル、酢酸コバルト(II) 1.5ミリモル、及び酢酸300mlの混合物を、酸素雰囲気下 [1気圧 (0.101MPa)]、60℃で4時間攪拌した。反応混合物を約20重量%になるまで濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、乾燥後、ヘキサンで洗浄することにより、1-アセチルアダマンタンを収率52%で得た。なお、アダマンタンの転化率は87%であった。フラスコに、金属マグネシウム1.1モル入れ、窒素置換した後、臭化エチル1.0モルをエチルエーテル500mlに溶解した溶液を、前記金属マグネシウムが浸漬する程度仕込んだ。次いで、少量のヨウ素を添加して反応を開始させ、残りの臭化エチルのエチルエーテル溶液を、溶媒が穏やかに還流する程度の速度で滴下し、滴下終了後、さらに2時間還流させた。得られた反応混合液に、上記方法により得られた1-アセチルアダマンタン1.0モルを1000mlのエチルエーテルに溶解した溶液を、溶媒が穏やかに還流する程度の速度で滴下し、滴下終了後、さらに2時間還流させた。得られた反応混合液を、氷冷した10%塩酸 (HCl: 1モル相当量) 中に、攪拌しながらゆっくりと滴下し、さらに0℃~室温で2時間攪拌した。反応混合液に10%水酸化ナトリウムを加えて液性を中性に調整した後、有機層と水層に分液し、水層をエチルエーテル1000mlで2回抽出し、有機層を合わせて濃縮し、濃縮液を冷却して、晶析することにより、 α -エチル- α -メチル-1-アダマンタンメタノールを収率46%で得た。上記方法により得た α -エチル- α -メチル-1-アダマンタンメタノール10ミリモル、トリエチルアミン10ミリモル及びテトラヒドロフラン40ml

1の混合液に、アクリル酸クロリド10ミリモルを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、標記化合物を収率74%で得た。

[スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.14-1.37 (m, 5H), 1.48 (s, 3H), 1.55-1.78 (m, 10H), 2.04 (m, 3H), 5.73 (dd, 1H), 6.05 (dd, 1H), 6.29 (dd, 1H)

【0106】製造例5

(1-(1-アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)-3-ヒドロキシ-アダマンタン [2-8 (アクリレート)] の製造)

アダマンタンに代えて、1-アダマンタノールを0.3モル用いた以外は製造例4と同様の操作を行い、1-アダマンタノールの転化率82%で、1-アセチル-3-アダマンタノールを収率20%で得た。

[1-アセチル-3-アダマンタノールのスペクトルデータ]

IR (cm^{-1}): 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

フラスコに、金属マグネシウム1.1モル入れ、窒素置換した後、2-プロモプロパン1.0モルをエチルエーテル500mlに溶解した溶液を、前記金属マグネシウムが浸漬する程度仕込んだ。次いで、少量のヨウ素を添加して反応を開始させ、残りの2-プロモプロパンのエチルエーテル溶液を、溶媒が穏やかに還流する程度の速度で滴下し、滴下終了後、さらに2時間還流させた。得られた反応混合液に、上記の方法により得られた1-アセチル-3-アダマンタノール0.5モルを1000mlのエチルエーテルに溶解した溶液を、溶媒が穏やかに還流する程度の速度で滴下し、滴下終了後、さらに2時間還流させた。得られた反応混合液を、氷冷した10%塩酸 (HCl: 1モル相当量) 中に、攪拌しながらゆっくりと滴下し、さらに0℃~室温で2時間攪拌した。反応混合液に10%水酸化ナトリウムを加えて液性を中性に調整した後、有機層と水層に分液し、水層をエチルエーテル1000mlで2回抽出し、有機層を合わせて濃縮し、濃縮液を冷却して、晶析することにより、3-ヒドロキシ- α -イソプロピル- α -メチル-1-アダマンタンメタノールを収率67%で得た。

3-ヒドロキシ- α -イソプロピル- α -メチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ

MS m/e : 238 ($[\text{M}]^+$), 220, 202, 187, 172, 157, 144

上記方法により得た3-ヒドロキシ- α -イソプロピル- α -メチル-1-アダマンタンメタノール10ミリモル、トリエチルアミン10ミリモル及びテトラヒドロフラン40mlの混合液に、アクリル酸クロリド10ミリモルを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、標記化合物を収率67%で得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.21 (m, 1H), 1.41 (d, 6H), 1.42-1.80 (m, 13H), 2.28 (m, 2H), 5.76 (dd, 1H), 6.02 (dd, 1H), 6.30 (d, 1H)

【0107】製造例6

(1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-3-ヒドロキシアダマンタン [2-2 (アクリレート)] の製造)

1-アダマンタノール0.3モル、ピアセチル1.8モル、酢酸コバルト(II) 1.5ミリモル、及び酢酸300mlの混合物を、酸素雰囲気下 [1気圧 (0.101 MPa)]、60℃で4時間攪拌した。反応混合物を約20重量%になるまで濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、乾燥後、ヘキサンで洗浄することにより、1-アセチル-3-アダマンタノールを収率20%で得た。なお、1-アダマンタノールの転化率は82%であった。

〔1-アセチル-3-アダマンタノールのスペクトルデータ〕

IR (cm^{-1}): 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

フラスコに、金属マグネシウム1.1モル入れ、窒素置換した後、臭化メチル1.0モルをエチルエーテル500mlに溶解した溶液を、前記金属マグネシウムが浸漬する程度仕込んだ。次いで、少量のヨウ素を添加して反応を開始させ、残りの臭化メチルのエチルエーテル溶液を、溶媒が穏やかに還流する程度の速度で滴下し、滴下終了後、さらに2時間還流させた。得られた反応混合液に、上記方法により得られた1-アセチル-3-アダマンタノール1.0モルを1000mlのエチルエーテルに溶解した溶液を、溶媒が穏やかに還流する程度の速度で滴下し、滴下終了後、さらに2時間還流させた。得られた反応混合液を、氷冷した10%塩酸 (HCl: 1モル相当量) 中に、攪拌しながらゆっくりと滴下し、さらに0℃～室温で2時間攪拌した。反応混合液に10%水酸化ナトリウムを加えて液性を中性に調整した後、有機層と水層に分液し、水層をエチルエーテル1000mlで2回抽出し、有機層を合わせて濃縮し、濃縮液を冷却

して、晶析することにより、3-ヒドロキシ- α 、 α -ジメチル-1-アダマンタンメタノールを収率67%で得た。

〔3-ヒドロキシ- α 、 α -ジメチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ〕

MS (CI) m/e : 197, 179, 135

上記方法により得た3-ヒドロキシ- α 、 α -ジメチル-1-アダマンタンメタノール10ミリモル、トリエチルアミン10ミリモル及びテトラヒドロフラン40mlの混合液に、アクリル酸クロリド10ミリモルを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、標記化合物を収率23%で得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.52 (s, 6H), 1.54-1.70 (m, 13H), 2.27 (m, 2H), 5.73 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

【0108】製造例7

(1-ヒドロキシ-3-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン [2-2 (メタクリレート)] の製造)

アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いた以外は製造例6と同様の操作を行い、標記の化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.52 (s, 6H), 1.54-1.70 (m, 13H), 1.92 (br s, 3H), 2.27 (m, 2H), 5.46 (br s, 1H), 6.02 (br s, 1H)

【0109】製造例8

(1-アクリロイルオキシ-3-tert-ブトキシカルボニルアダマンタン [2-13 (アクリレート)] の製造)

オートクレープに、1-アダマンタノール10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、酢酸30ml及び1,2-ジクロロエタン30mlを仕込み、一酸化炭素15atm (15.2 MPa) 及び空気1atm (0.101 MPa) の混合ガス雰囲気下、95℃で6時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、1-カルボキシ-3-ヒドロキシアダマンタンを収率47%で得た。上記方法により得た1-カルボキシ-3-ヒドロキシアダマンタン10ミリモル、トリエチルアミン25ミリモル及びテトラヒドロフラン40mlの混合液にアクリル酸クロリド25ミリモルを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、酢酸エチルにて抽出し、有機層を濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、1-アクリロイルオキシ-3-カ

ルボキシアダマンタンを収率82%で得た。上記方法により得た1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン5ミリモル、イソブテン50ミリモル、硫酸0.5ミリモル及びジクロロメタン50mlの混合液を0℃で24時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、標記化合物を収率81%で得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.43 (s, 9H), 1.55-2.23 (m, 12H), 2.28 (m, 2H), 5.74 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.30 (dd, 1H)

【0110】製造例9

(1-*t*-ブトキシカルボニル-3-メタクリロイルオキシアダマンタン [2-13 (メタクリレート)] の製造) アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いた以外は製造例8と同様の操作を行い、標記の化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.45-1.63 (m, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.00-2.19 (m, 7H), 2.30 (m, 2H), 5.52 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

【0111】製造例10

(1-アクリロイルオキシ-3-*t*-ブトキシカルボニル-5-ヒドロキシアダマンタン [2-15 (アクリレート)] の製造)

1-アダマンタノールに代えて1, 3-アダマンタンジオールを用いて1-カルボキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタンを合成し、これにアクリル酸クロリド、次いでイソブテンを反応させた以外は、製造例8と同様の方法により、標記化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.43 (s, 9H), 1.60-2.22 (m, 12H), 2.38 (brs, 1H), 2.42 (m, 1H), 5.76 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.31 (dd, 1H)

【0112】製造例11

(1-*t*-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン [2-15 (メタクリレート)] の製造)

アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いた以外は製造例10と同様の操作を行い、標記の化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.43 (s, 9H), 1.62-1.88 (m, 6H), 1.90 (s, 3H), 2.02-2.22 (m, 7

H), 2.41 (m, 1H), 5.51 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

【0113】製造例12

(1-アクリロイルオキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタン [2-16 (アクリレート)] の製造)

製造例8と同様の方法により得られた1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン10ミリモル、ジヒドロピラン12ミリモル、*p*-トルエンスルホン酸1ミリモル及びジクロロメタン30mlの混合液を20℃で2時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、1-アクリロイルオキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタンを収率92%で得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3) δ : 1.2-2.6 (m, 20H), 3.5-4.2 (m, 2H), 5.7-6.6 (m, 4H)

【0114】製造例13

(1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-メタクリロイルオキシアダマンタン [2-16 (メタクリレート)] の製造)

1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタンの代わりに、製造例9の方法において中間体として得られる1-カルボキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタンを用いた以外は製造例12に準じて、標記化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3) δ : 1.3-2.5 (m, 23H), 3.4-4.3 (m, 2H), 5.65 (brs, 1H), 6.0-6.3 (m, 2H)

【0115】製造例14

(1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタン [2-18 (アクリレート)] の製造)

1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタンの代わりに、製造例10において中間体として得られる1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタンをジヒドロピランと反応させた以外は製造例12と同様の方法により、標記の化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3) δ : 1.1-2.5 (m, 20H), 3.5-4.2 (m, 2H), 5.7-6.5 (m, 4H)

【0116】製造例15

(1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-メタクリロイルオキシアダマンタン [2-18 (メタクリレート)] の製造)

製造例 11 において中間体として得られる 1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタンをジヒドロピランと反応させた以外は製造例 12 と同様の方法により、標記の化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3) δ : 1.2-2.7 (m, 23H), 3.3-4.2 (m, 2H), 5.6 (brs, 1H), 6.0-6.3 (m, 2H)

【0117】製造例 16

(1-アクリロイルオキシ-3, 5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタン [2-17 (アクリレート)] の製造)

オートクレープに、1-アダマンタノール 10 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1 ミリモル、酢酸 30 ml 及び 1, 2-ジクロロエタン 30 ml を仕込み、一酸化炭素 15 atm (15.2MPa) 及び空気 1 atm (0.101MPa) の混合ガス雰囲気下、95℃で 6 時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、1, 3-ジカルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタンを収率 21% で得た。1-カルボキシ-3-ヒドロキシアダマンタンの代わりに、上記方法により得た 1, 3-ジカルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタンを用いた以外は、製造例 12 に準じた方法により、標記化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3) δ : 1.3-2.7 (m, 25H), 3.4-4.3 (m, 4H), 5.6-6.5 (m, 5H)

【0118】製造例 17

(1, 3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-メタクリロイルオキシアダマンタン [2-17 (メタクリレート)] の製造)

1-カルボキシ-3-ヒドロキシアダマンタンの代わりに、製造例 16 に示した方法により得られる 1, 3-ジカルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタンを用いた以外は、製造例 13 に準じた方法により、標記化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3) δ : 1.4-2.6 (m, 28H), 3.4-4.4 (m, 2H), 5.6 (brs, 1H), 6.0-6.3 (m, 2H)

【0119】製造例 18

(1-アクリロイルオキシ-3, 5-ビス(1-ブトキシカルボニル) アダマンタン [2-14 (アクリレート)] の製造)

1-カルボキシ-3-ヒドロキシアダマンタンの代わりに、製造例 16 と同様にして得られた 1, 3-ジカルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタンを用いた以外は、製造例 8 に準じた方法により標記化合物を得た。

【0120】製造例 19

(1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン [3-1 (アクリレート)] の製造)

1, 3-アダマンタンジオール 10 ミリモル、トリエチルアミン 15 ミリモル及びテトラヒドロフラン 100 ml の混合液に、アクリル酸クロリド 13 ミリモルを約 30 分かけて滴下した。滴下終了後、50℃で 1.5 時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、酢酸エチルで抽出し、有機層を濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、標記化合物を収率 63% で得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.47-1.61 (m, 2H), 1.62-1.80 (m, 5H), 2.00-2.17 (m, 6H), 2.34 (m, 2H), 5.75 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.30 (dd, 1H)

【0121】製造例 20

(1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン [3-1 (メタクリレート)] の製造)

アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いた以外は製造例 19 と同様の方法により、標記の化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.48-1.61 (m, 6H), 1.89 (s, 3H), 2.00-2.16 (m, 7H), 2.34 (m, 2H), 5.49 (brs, 1H), 6.01 (brs, 1H)

【0122】製造例 21

(1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン [3-2 (アクリレート)] の製造)

1, 3-アダマンタンジオールの代わりに 1, 3, 5-アダマンタントリオールを用いた以外は製造例 19 の方法に準じて、標記化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.38-1.96 (m, 12H), 2.22 (m, 1H), 4.60 (brs, 2H), 5.81 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.21 (dd, 1H)

【0123】製造例 22

(1, 3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン [3-2 (メタクリレート)] の製造)

1, 3-アダマンタンジオールの代わりに 1, 3, 5-アダマンタントリオールを用い、アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いた以外は製造例 19 の方法に準じて、標記化合物を得た。

〔スペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.38-1.58 (m, 6H), 1.81 (s, 3H), 1.83-1.95 (m, 6H), 2.22 (m, 1H), 4.6

0 (b r s , 2 H) , 5 . 5 8 (b r s , 1 H) , 5 . 9 2 (b r s , 1 H)

【 0 1 2 4 】 製 造 例 2 3

(2 - ア ク リ ロ イ ル オ キ シ - 1 , 5 - ジ ヒ ド ロ キ シ - 2 - メ チ ル ア ダ マ ン タ ン [2 - 2 3 (ア ク リ レ ー ト)] の 製 造)

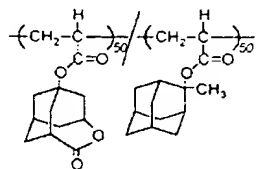
2 - ケ ト - 1 - ア ダ マ ン タ ノ ール 3 0 ミ リ モ ル , N - ヒ ド ロ キ シ フ タ ル イ ミ ド 3 ミ リ モ ル , コ バ ル ト ア セ チ ル ア セ ト ナ ト (I I I) 0 . 0 3 ミ リ モ ル 及 び 酢 酸 3 5 m l の 混 合 物 を 酸 素 雰 囲 気 下 [1 a t m (0 . 1 0 1 M P

a)] , 6 0 ° C で 1 2 時 間 攪 拌 し た . 反 応 混 合 液 を 濃 縮 し , 濃 縮 液 を シ リ カ ゲ ル カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー に 付 す こ と に よ り , 2 - ケ ト - 1 , 5 - ア ダ マ ン タ ン ジ オ ール を 白 色 固 体 と し て 得 た . 金 属 マ グ ネ シ ウ ム 1 1 ミ リ モ ル , プ ロ モ メ タ ン 1 0 ミ リ モ ル 及 び 少 量 の ヨ ウ 素 か ら メ チ ル マ グ ネ シ ウ ム ブ ロ ミ ド の T H F (テ ト ラ ヒ ド ロ フ ラ ン) 溶 液 を 調 製 し た . 上 記 2 - ケ ト - 1 , 5 - ア ダ マ ン タ ン ジ オ ール の T H F 溶 液 を 上 記 メ チ ル マ グ ネ シ ウ ム ブ ロ ミ ド 溶 液 に 滴 下 し , 2 時 間 還 流 さ せ た . 反 応 液 を 氷 冷 し た 1 0 重 量 % 塩 酸 水 に 滴 下 し , 2 時 間 攪 拌 し た . こ れ に , 1 0 重 量 % 水 酸 化 ナ ト リ ウ ム 水 溶 液 を 加 え , 中 性 に し た 後 , 有 機 層 と 水 層 と に 分 液 し , 水 層 を 濃 縮 し , ア セ ト ン を 加 え て 晶 析 す る こ と に よ り , 2 - メ チ ル - 1 , 2 , 5 - ア ダ マ ン タ ン ト リ オ ール を 得 た . 2 - メ チ ル - 1 , 2 , 5 - ア ダ マ ン タ ン ト リ オ ール 5 ミ リ モ ル , ト リ エ チ ル ア ミ ン 7 . 5 ミ リ モ ル 及 び T H F 5 0 m l の 混 合 液 に , ア ク リ ル 酸 ク ロ リ ド 6 . 5 ミ リ モ ル を 約 1 5 分 か け て 滴 下 し た . 滴 下 終 了 後 , 室 温 で 1 . 5 時 間 攪 拌 し た . 反 応 混 合 液 に 水 を 添 加 し た 後 , 酢 酸 エ チ ル で 抽 出 し , 有 機 層 を 濃 縮 し , 濃 縮 物 を シ リ カ ゲ ル カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー に 付 す こ と に よ り 標 記 化 合 物 を 得 た .

【 0 1 2 5 】 実 施 例 1

下 記 構 造 の 樹 脂 の 合 成

【 化 3 7 】



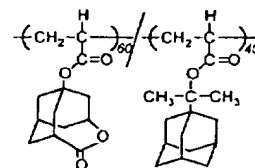
三 角 フ ラ ス コ に モ ノ マ ー [1 - 1] (ア ク リ レ ー ト) 5 . 3 0 g (2 2 . 3 m m o l e) , モ ノ マ ー [2 - 1 9] (ア ク リ レ ー ト) 4 . 9 0 g (2 2 . 3 m m o l e) , お よ び 開 始 剤 (和 光 純 薬 工 業 製 V - 6 5) 1 . 0 0 g を 入 れ , T H F (テ ト ラ ヒ ド ロ フ ラ ン) 2 5 g に 溶 解 さ せ モ ノ マ ー 溶 液 と し た . 一 方 , 還 流 管 , 攪 拌 子 , 3 方 コ ッ ク を 備 え た 1 0 0 m l 丸 底 フ ラ ス コ に T H F 1 5 g を 張 り 込 み , 6 0 ° C に 保 ち , 先 に 調 製 し た モ ノ マ ー 溶 液 を 送 液 ポ ンプ を 用 い て 窒 素 雰 囲 気 下 , 9 0 分 か け て 導 入 し た . 送 液 終 了 後 , 反 応 系 の 温 度 を 6 0 ° C に 保 ち , 1 0 時 間 攪 拌 し た 後 , 反 応 液 を 5 0 0 m l の n - ヘ キ セ ン に 落 と し , 生 じ た

沈 殿 物 を ろ 別 し た . 回 収 し た 沈 殿 を 減 圧 乾 燥 後 , T H F 3 0 g に 溶 解 さ せ , 上 に 述 べ た 精 製 操 作 を 繰 り 返 す こ と に よ り 所 望 の 樹 脂 7 . 8 1 g を 得 た . 回 収 し た ポ リ マ ー を G P C 分 析 し た と こ ろ , M_w (重 量 平 均 分 子 量) が 7 5 0 0 , 分 散 度 (M_w / M_n) が 2 . 3 1 で あ っ た . ¹H - N M R (D M S O - d₆ 中) ス ペ ク ト ル で は , 1 . 5 - 2 . 7 (ブ ロ ード) , 1 . 9 , 2 . 6 , 3 . 2 , 4 . 6 p p m に 強 い シ グ ナ ル が 観 測 さ れ た .

【 0 1 2 6 】 実 施 例 2

下 記 構 造 の 樹 脂 の 合 成

【 化 3 8 】

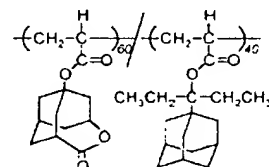


モ ノ マ ー [1 - 1] (ア ク リ レ ー ト) 3 . 8 5 g (1 6 . 2 m m o l e) , モ ノ マ ー [2 - 1] (ア ク リ レ ー ト) 6 . 0 2 g (2 4 . 3 m m o l e) , お よ び 開 始 剤 (和 光 純 薬 工 業 製 V - 6 5) 1 . 0 5 g を T H F (テ ト ラ ヒ ド ロ フ ラ ン) 2 5 g に 溶 解 さ せ て モ ノ マ ー 溶 液 と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 の 操 作 を 行 い , 所 望 の 樹 脂 7 . 2 3 g を 得 た . 回 収 し た ポ リ マ ー を G P C 分 析 し た と こ ろ , M_w (重 量 平 均 分 子 量) が 7 9 0 0 , 分 散 度 (M_w / M_n) が 2 . 2 1 で あ っ た . ¹H - N M R (D M S O - d₆ 中) ス ペ ク ト ル で は , 1 . 5 - 2 . 7 (ブ ロ ード) , 1 . 9 , 2 . 6 , 3 . 2 , 4 . 6 p p m に 強 い シ グ ナ ル が 観 測 さ れ た .

【 0 1 2 7 】 実 施 例 3

下 記 構 造 の 樹 脂 の 合 成

【 化 3 9 】



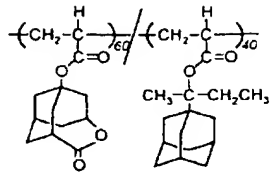
モ ノ マ ー [1 - 1] (ア ク リ レ ー ト) 3 . 5 1 g (1 4 . 8 m m o l e) , モ ノ マ ー [2 - 3] (ア ク リ レ ー ト) 6 . 1 1 g (2 2 . 1 m m o l e) , お よ び 開 始 剤 (和 光 純 薬 工 業 製 V - 6 5) 1 . 0 5 g を T H F (テ ト ラ ヒ ド ロ フ ラ ン) 2 5 g に 溶 解 さ せ て モ ノ マ ー 溶 液 と し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 の 操 作 を 行 い , 所 望 の 樹 脂 7 . 8 8 g を 得 た . 回 収 し た ポ リ マ ー を G P C 分 析 し た と こ ろ , M_w (重 量 平 均 分 子 量) が 8 1 0 0 , 分 散 度 (M_w / M_n) が 2 . 3 9 で あ っ た . ¹H - N M R (D M S O - d₆ 中) ス ペ ク ト ル で は , 1 . 5 - 2 . 7 (ブ ロ ード) , 1 . 9 , 2 . 6 , 3 . 2 , 4 . 5 p p m に 強 い シ グ ナ ル が 観 測 さ れ た .

【 0 1 2 8 】 実 施 例 4

下 記 構 造 の 樹 脂 の 合 成

【 化 4 0 】

51

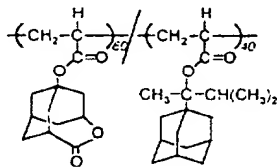


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.78 g (15.9 mmol e)、モノマー[2-5] (アクリレート) 6.25 g (23.9 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.05 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.13 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7100、分散度 (Mw/Mn) が 2.11 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0129】実施例 5

下記構造の樹脂の合成

【化 4 1】

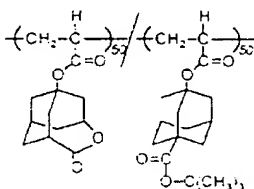


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.64 g (15.3 mmole)、モノマー[2-7] (アクリレート) 6.34 g (23.0 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.03 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.02 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6900、分散度 (Mw/Mn) が 2.28 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0130】実施例 6

下記構造の樹脂の合成

【化 4 2】



モノマー[1-1] (アクリレート) 4.41 g (18.6 mmole)、モノマー[2-13] (アクリレート) 5.68 g (18.6 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.05 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.47 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析し

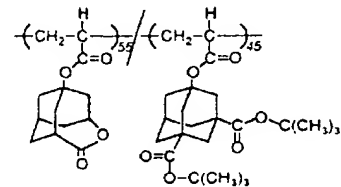
52

たところ、Mw (重量平均分子量) が 7500、分散度 (Mw/Mn) が 2.31 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0131】実施例 7

下記構造の樹脂の合成

【化 4 3】

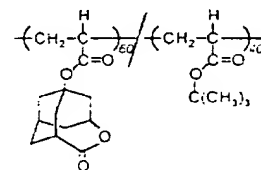


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.28 g (13.8 mmole)、モノマー[2-14] (アクリレート) 6.85 g (16.9 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.05 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.07 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6800、分散度 (Mw/Mn) が 2.35 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0132】実施例 8

下記構造の樹脂の合成

【化 4 4】



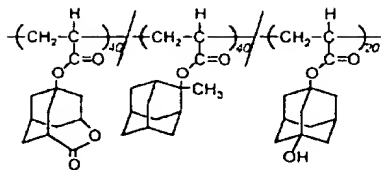
モノマー[1-1] (アクリレート) 7.25 g (31.3 mmole)、モノマー[2-25] (アクリレート) 2.67 g (20.9 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.03 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.47 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7500、分散度 (Mw/Mn) が 2.41 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0133】実施例 9

下記構造の樹脂の合成

【化 4 5】

53

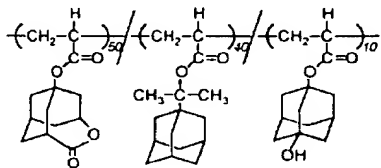


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.23 g (17.8mmole)、
モノマー[2-19] (アクリレート) 3.91 g (17.8mmol
e)、[3-1] (アクリレート) 1.97 g (8.9mmole)、およ
び開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 gをTHF (テト
ラヒドロフラン) 25 gに溶解させてモノマー溶液とした
以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.21 g
を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw
(重量平均分子量) が6500、分散度 (Mw/Mn) が2.01で
あった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 -
2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強い
シグナルが観測された。

【0134】実施例10

下記構造の樹脂の合成

【化46】

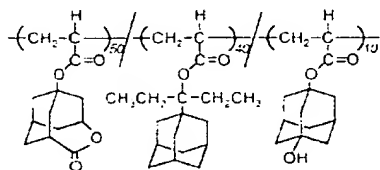


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.98 g (20.9mmole)、
モノマー[2-1] (アクリレート) 4.15 g (16.7mmole)、
モノマー[3-1] (アクリレート) 0.93 g (4.2mmole)、
および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 gをTHF
(テトラヒドロフラン) 25 gに溶解させてモノマー溶液
とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂
7.55 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したとこ
ろ、Mw (重量平均分子量) が6700、分散度 (Mw/Mn) が
2.14であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、
1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm
に強いシグナルが観測された。

【0135】実施例11

下記構造の樹脂の合成

【化47】



モノマー[1-1] (アクリレート) 4.88 g (20.5mmole)、
モノマー[2-3] (アクリレート) 4.53 g (16.1mmole)、
モノマー[3-1] (アクリレート) 0.91 g (4.1mmole)、
および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 gをTHF

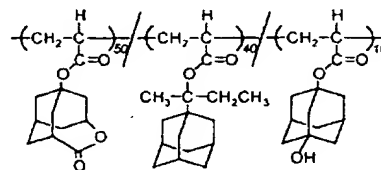
54

(テトラヒドロフラン) 25 gに溶解させてモノマー溶液
とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂
7.18 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したとこ
ろ、Mw (重量平均分子量) が6900、分散度 (Mw/Mn) が
2.2であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.
5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに
強いシグナルが観測された。

【0136】実施例12

下記構造の樹脂の合成

【化48】

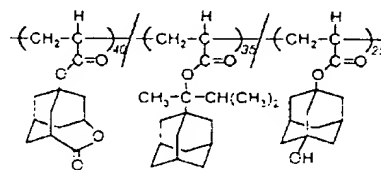


モノマー[1-1] (アクリレート) 5.09 g (21.4mmole)、
モノマー[2-5] (アクリレート) 4.49 g (17.1mmole)、
モノマー[3-1] (アクリレート) 0.95 g (4.3mmole)、
および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 gをTHF
(テトラヒドロフラン) 25 gに溶解させてモノマー溶液
とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂
7.02 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したとこ
ろ、Mw (重量平均分子量) が7100、分散度 (Mw/Mn) が
2.17であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、
1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm
に強いシグナルが観測された。

【0137】実施例13

下記構造の樹脂の合成

【化49】



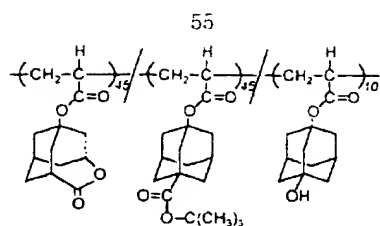
モノマー[1-1] (アクリレート) 4.82 g (20.3mmole)、
モノマー[2-7] (アクリレート) 4.50 g (16.2mmole)、
モノマー[3-1] (アクリレート) 0.89 g (4.0mmole)、
および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 gをTHF
(テトラヒドロフラン) 25 gに溶解させてモノマー溶液
とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂
6.81 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したとこ
ろ、Mw (重量平均分子量) が6200、分散度 (Mw/Mn) が
2.06であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、
1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm
に強いシグナルが観測された。

【0138】実施例14

下記構造の樹脂の合成

【化50】

50

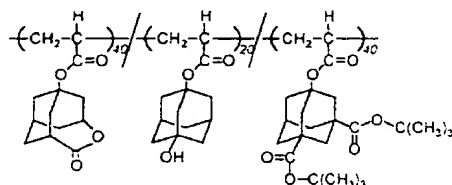


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.04 g (16.9mmole)、モノマー[2-13] (アクリレート) 5.20 g (16.9mmole)、モノマー[3-1] (アクリレート) 0.83 g (3.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.31 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7000、分散度 (Mw/Mn) が 2.26 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0139】実施例 15

下記構造の樹脂の合成

【化 5 1】

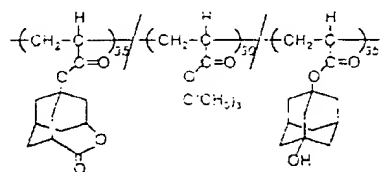


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.46 g (14.5mmole)、モノマー[2-14] (アクリレート) 5.90 g (14.5mmole)、モノマー[3-1] (アクリレート) 0.81 g (3.6mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.03 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.55 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6400、分散度 (Mw/Mn) が 2.19 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0140】実施例 16

下記構造の樹脂の合成

【化 5 2】



モノマー[1-1] (アクリレート) 5.60 g (23.5mmole)、モノマー[2-25] (アクリレート) 2.58 g (20.2mmole)、モノマー[3-1] (アクリレート) 1.49 g (6.7mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF

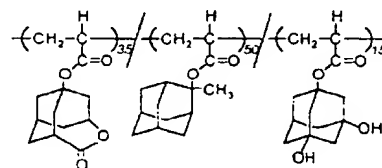
56

(テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.24 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7200、分散度 (Mw/Mn) が 2.29 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0141】実施例 17

下記構造の樹脂の合成

【化 5 3】

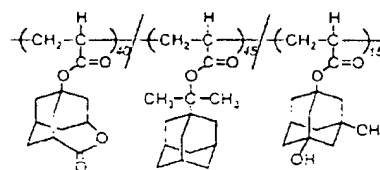


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.78 g (15.8mmole)、モノマー[2-19] (アクリレート) 4.97 g (22.6mmole)、モノマー[3-2] (アクリレート) 1.11 g (4.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.01 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.21 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6800、分散度 (Mw/Mn) が 2.11 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0142】実施例 18

下記構造の樹脂の合成

【化 5 4】



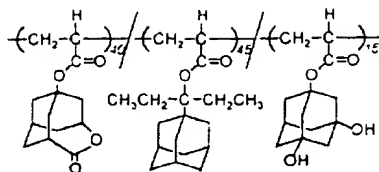
モノマー[1-1] (アクリレート) 3.63 g (15.2mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 4.25 g (17.1mmole)、モノマー[3-2] (アクリレート) 0.94 g (3.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 6.55 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6500、分散度 (Mw/Mn) が 2.02 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0143】実施例 19

下記構造の樹脂の合成

【化 5 5】

57

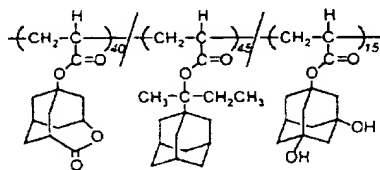


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.83 g (16.1mmole)、
モノマー[2-3] (アクリレート) 5.00 g (18.1mmole)、
モノマー[3-2] (アクリレート) 1.50 g (6.0mmole)、
および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g をTHF
(テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液
とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂
6.89 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、
Mw (重量平均分子量) が6800、分散度 (Mw/Mn) が
2.2であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.
5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに
強いシグナルが観測された。

【0144】実施例 20

下記構造の樹脂の合成

【化56】

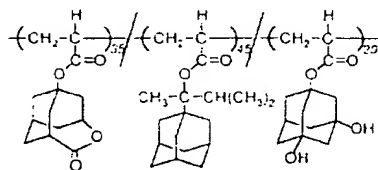


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.13 g (17.3mmole)、
モノマー[2-5] (アクリレート) 5.12 g (19.5mmole)、
モノマー[3-2] (アクリレート) 1.61 g (6.5mmole)、
および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g をTHF
(テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液
とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂
7.02 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、
Mw (重量平均分子量) が7100、分散度 (Mw/Mn) が
2.17であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、
1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm
に強いシグナルが観測された。

【0145】実施例 21

下記構造の樹脂の合成

【化57】



モノマー[1-1] (アクリレート) 3.91 g (12.7mmole)、
モノマー[2-7] (アクリレート) 4.59 g (16.3mmole)、
モノマー[3-2] (アクリレート) 1.8 g (7.2mmole)、お
よび開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g をTHF (テ

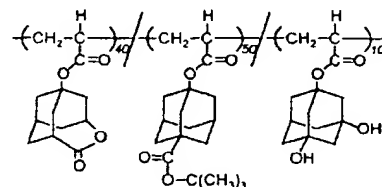
58

トラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とし
た以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂6.81
g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、
Mw (重量平均分子量) が6200、分散度 (Mw/Mn) が2.06
であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 -
2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強
いシグナルが観測された。

【0146】実施例 22

下記構造の樹脂の合成

10 【化58】

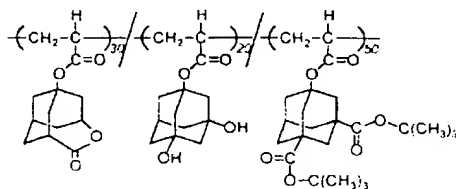


モノマー[1-1] (アクリレート) 3.52 g (14.8mmole)、
モノマー[2-13] (アクリレート) 5.66 g (18.5mmol
e)、モノマー[3-2] (アクリレート) 0.91 g (3.7mmol
e)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g をT
HF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー
溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の
樹脂7.04 g を得た。回収したポリマーをGPC分析した
ところ、Mw (重量平均分子量) が7200、分散度 (Mw/M
n) が2.33であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルで
は、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6
ppmに強いシグナルが観測された。

【0147】実施例 23

下記構造の樹脂の合成

30 【化59】

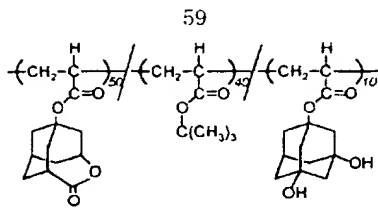


モノマー[1-1] (アクリレート) 2.18 g (9.1mmole)、
モノマー[2-14] (アクリレート) 6.20 g (15.3mmol
e)、モノマー[3-2] (アクリレート) 1.51 g (6.1mmol
e)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.03 g をT
HF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー
溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の
樹脂7.15 g を得た。回収したポリマーをGPC分析した
ところ、Mw (重量平均分子量) が6900、分散度 (Mw/M
n) が2.07であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルで
は、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6
ppmに強いシグナルが観測された。

【0148】実施例 24

下記構造の樹脂の合成

50 【化60】

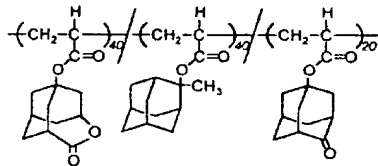


モノマー[1-1] (アクリレート) 6.15 g (25.8mmole)、モノマー[2-25] (アクリレート) 2.65 g (20.6mmole)、モノマー[3-2] (アクリレート) 1.28 g (5.2mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 6.99 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7100、分散度 (Mw/Mn) が2.20であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0149】実施例 25

下記構造の樹脂の合成

【化61】

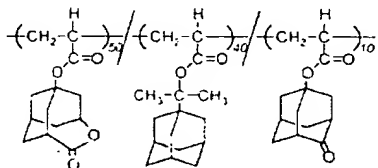


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.23 g (17.8mmole)、モノマー[2-19] (アクリレート) 3.91 g (17.8mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 1.97 g (8.9mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.21 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6500、分散度 (Mw/Mn) が2.01であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0150】実施例 26

下記構造の樹脂の合成

【化62】



モノマー[1-1] (アクリレート) 4.98 g (20.9mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 4.15 g (16.7mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 0.93 g (4.2mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF

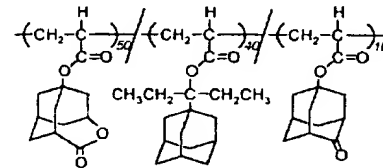
60

(テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.55 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6700、分散度 (Mw/Mn) が2.14であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0151】実施例 27

下記構造の樹脂の合成

【化63】

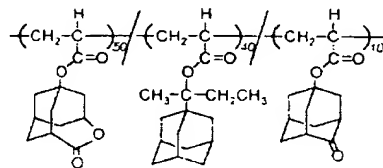


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.88 g (20.5mmole)、モノマー[2-3] (アクリレート) 4.53 g (16.4mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 0.91 g (4.1mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.18 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6900、分散度 (Mw/Mn) が2.2であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0152】実施例 28

下記構造の樹脂の合成

【化64】



モノマー[1-1] (アクリレート) 5.09 g (21.4mmole)、モノマー[2-5] (アクリレート) 4.49 g (17.1mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 0.95 g (4.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.02 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7100、分散度 (Mw/Mn) が2.17であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

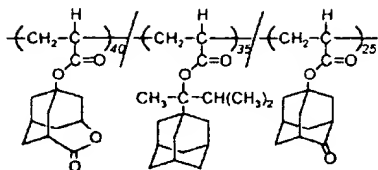
【0153】実施例 29

下記構造の樹脂の合成

【化65】

50

61

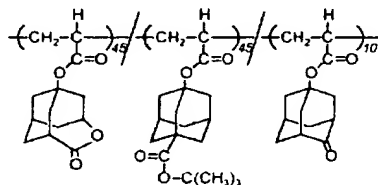


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.82 g (20.3mmole)、モノマー[2-7] (アクリレート) 4.50 g (16.2mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 0.89 g (4.0mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 6.81 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6200、分散度 (Mw/Mn) が 2.06 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0154】実施例 30

下記構造の樹脂の合成

【化 6 6】

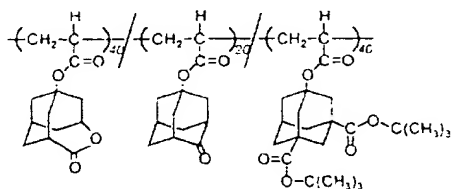


モノマー[1-1] (アクリレート) 4.04 g (16.9mmole)、モノマー[2-13] (アクリレート) 5.20 g (16.9mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 0.83 g (3.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.31 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7000、分散度 (Mw/Mn) が 2.26 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0155】実施例 31

下記構造の樹脂の合成

【化 6 7】



モノマー[1-1] (アクリレート) 3.46 g (14.5mmole)、モノマー[2-14] (アクリレート) 5.90 g (14.5mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 0.81 g (3.6mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.03 g を T

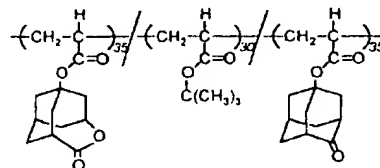
62

HF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.55 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 6400、分散度 (Mw/Mn) が 2.19 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0156】実施例 32

下記構造の樹脂の合成

10 【化 6 8】

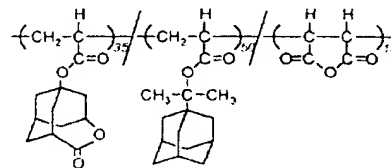


モノマー[1-1] (アクリレート) 5.60 g (23.5mmole)、モノマー[2-25] (アクリレート) 2.58 g (20.2mmole)、モノマー[3-6] (アクリレート) 1.49 g (6.7mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.24 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7200、分散度 (Mw/Mn) が 2.29 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.5 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0157】実施例 33

下記構造の樹脂の合成

30 【化 6 9】



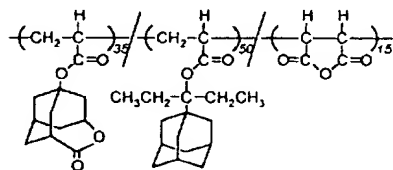
三角フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 3.55 g (14.9mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 5.60 g (22.6mmole)、モノマー[3-27] 0.75 g (7.7mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 0.99 g を入れ、酢酸 n-ブチル 25 g に溶解させモノマー溶液とした。一方、還流管、攪拌子、3方コックを備えた 100ml 丸底フラスコに酢酸 n-ブチル 15 g を張り込み、60℃に保ち、先に調製したモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90分かけて導入した。送液終了後、反応系の温度を 60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を 500ml のヘキサン/2-プロパノール (1:1) に落とし、生じた沈殿物をろ別した。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸 n-ブチル 30 g に溶解させ、上に述べた精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.98 g を得た。回収したポリマ

一をGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が6300、分散度（Mw/Mn）が2.02であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、1.5 - 2.7（ブロード）2.6、3.2、3.6、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0158】実施例34

下記構造の樹脂の合成

【化70】

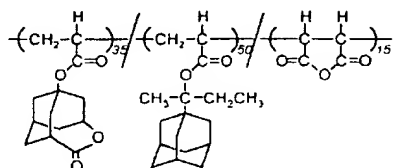


モノマー[1-1]（アクリレート）3.56 g（14.9mmole）、モノマー[2-3]（アクリレート）5.67 g（18.1mmole）、モノマー[3-27] 0.75 g（7.7mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gを酢酸n-ブチル25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例33と同様の操作を行い、所望の樹脂6.91 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7200、分散度（Mw/Mn）が2.2であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、1.5 - 2.7（ブロード）、2.6、3.2、3.6、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0159】実施例35

下記構造の樹脂の合成

【化71】

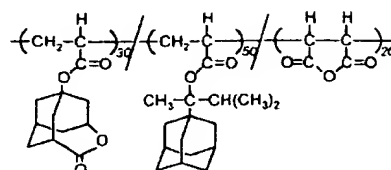


三角フラスコにモノマー[1-1]（アクリレート）3.67 g（15.4mmole）、モノマー[2-5]（アクリレート）5.77 g（22.0mmole）、モノマー[3-27] 0.65 g（6.6mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gを入れ、酢酸n-ブチル25 gに溶解させモノマー溶液とした。一方、還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコに酢酸n-ブチル15 gを張り込み、60℃に保ち、先に調製したモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90分かけて導入した。送液終了後、反応系の温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿物をろ別した。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30 gに溶解させ、上に述べた精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂7.02 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7000、分散度（Mw/Mn）が2.17であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、1.5 - 2.7（ブロード）、2.6、3.2、3.6、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0160】実施例36

下記構造の樹脂の合成

【化72】

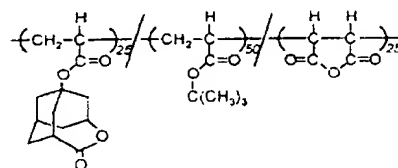


- 10 モノマー[1-1]（アクリレート）3.01 g（12.7mmole）、モノマー[2-7]（アクリレート）4.50 g（16.3mmole）、モノマー[3-27]（アクリレート）1.8 g（7.2mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gを酢酸n-ブチル25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例33と同様の操作を行い、所望の樹脂6.81 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7200、分散度（Mw/Mn）が2.38であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、1.5 - 2.7（ブロード）、1.9、2.6、3.2、3.6、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0161】実施例37

下記構造の樹脂の合成

【化73】



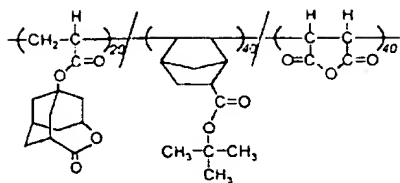
- 30 三角フラスコにモノマー[1-1]（アクリレート）4.15 g（17.4mmole）、モノマー[2-25]（アクリレート）4.46 g（34.9mmole）、モノマー[3-27] 1.70 g（17.4mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gを入れ、酢酸n-ブチル25 gに溶解させモノマー溶液とした。一方、還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにTHF 15 gを張り込み、60℃に保ち、先に調製したモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90分かけて導入した。送液終了後、反応系の温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液をヘキサンとイソプロパノールの1：1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物をろ別した。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30 gに溶解させ、上に述べた精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂6.99 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7200、分散度（Mw/Mn）が2.25であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、1.5 - 2.7（ブロード）、1.9、2.6、3.2、3.7、4.7ppmに強いシグナルが観測された。

【0162】実施例38

下記構造の樹脂の合成

【化74】

65

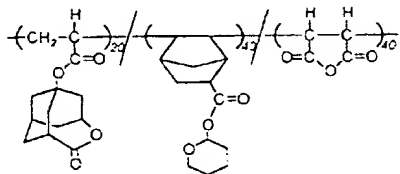


還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 2.90 g (12.1mmol e)、モノマー[2-34] 4.72 g (24.3mmole)、モノマー[3-27] 2.38 g (24.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.00 g、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を10 g 入れ、酢酸n-ブチル10 g に溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロパノールの1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物をろ別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた再沈精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂7.61 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が10900、分散度 (Mw/Mn) が4.91であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 3.1 (ブロード)、1.8、1.9、2.2、2.8 (ブロード)、3.2、3.7、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0163】実施例39

下記構造の樹脂の合成

【化75】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 2.90 g (12.1mmol e)、モノマー[2-35] 4.72 g (24.3 mmole)、モノマー[3-27] 2.38 g (24.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.00 g、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を10 g 入れ、酢酸n-ブチル 10 g に溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロパノールの1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物をろ別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた再沈精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂7.13 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が10700、分散度 (Mw/Mn) が2.85であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 3.2 (ブロード)、1.8、1.9、2.2、2.8 (ブロード)、3.2、3.7、4.7、5.8 ppmにシグナル

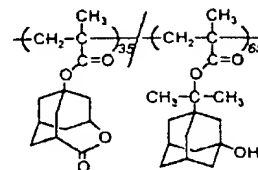
66

が観測された。

【0164】実施例40

下記構造の樹脂の合成

【化76】

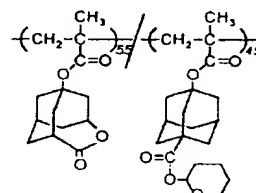


モノマー[1-1] (メタクリレート) 3.37 g (13.4mmol e)、モノマー[2-2] (メタクリレート) 6.62 g (24.9mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g をTHF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.81 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7500、分散度 (Mw/Mn) が2.31であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.7 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0165】実施例41

下記構造の樹脂の合成

【化77】

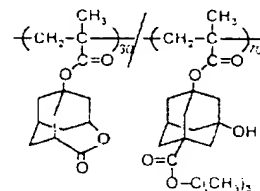


モノマー[1-1] (メタクリレート) 4.70 g (18.6mmol e)、モノマー[2-16] (メタクリレート) 5.30 g (15.2mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g をTHF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.81 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が8200、分散度 (Mw/Mn) が2.33であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.7 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.7、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0166】実施例42

下記構造の樹脂の合成

【化78】



モノマー[1-1] (メタクリレート) 2.43 g (9.7mmol e)、モノマー[2-15] (メタクリレート) 7.56 g (15.2mmole)、

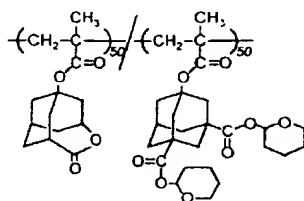
67

mole)、および開始剤(和光純薬工業製V-65) 0.99 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.21 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 8500、分散度 (Mw/Mn) が 2.28 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.7 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6、4.7 ppm に強いシグナルが観測された。

【0167】実施例 43

下記構造の樹脂の合成

【化 79】

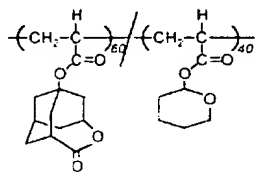


モノマー[1-1] (メタクリレート) 3.17 g (1.3mmol e)、モノマー[2-17] (メタクリレート) 6.83 g (1.3mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.56 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 8300、分散度 (Mw/Mn) が 2.20 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.7 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.7、5.8 ppm に強いシグナルが観測された。

【0168】実施例 44

下記構造の樹脂の合成

【化 80】



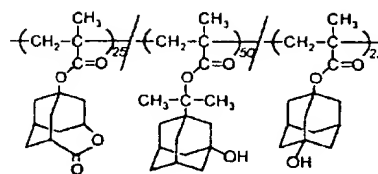
三角フラスコにモノマー[1-1] (メタクリレート) 6.73 g (26.7mmole)、モノマー[2-26] (メタクリレート) 3.27 g (17.8mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.56 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 8300、分散度 (Mw/Mn) が 2.20 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.7 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.7、5.8 ppm に強いシグナルが観測された。

【0169】実施例 45

下記構造の樹脂の合成

【化 81】

68

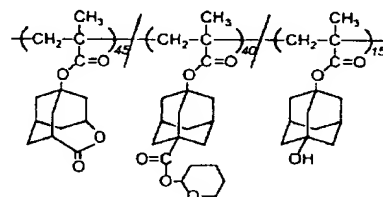


モノマー[1-1] (メタクリレート) 2.41 g (9.6mmol e)、モノマー[2-2] (メタクリレート) 5.33 g (19.2mmole)、モノマー[3-1] (メタクリレート) 2.26 g (9.6mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.07 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7300、分散度 (Mw/Mn) が 2.21 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppm に強いシグナルが観測された。

【0170】実施例 46

下記構造の樹脂の合成

【化 82】

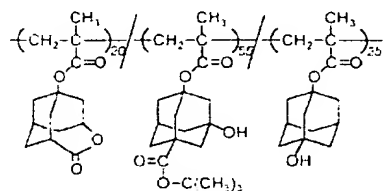


モノマー[1-1] (メタクリレート) 3.93 g (15.6 mmole)、モノマー[2-16] (メタクリレート) 4.83 g (13.9mmole)、モノマー[3-1] (メタクリレート) 1.23 g (5.2mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-65) 1.00 g を THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.47 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 7800、分散度 (Mw/Mn) が 2.35 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6、5.8 ppm に強いシグナルが観測された。

【0171】実施例 47

下記構造の樹脂の合成

【化 83】



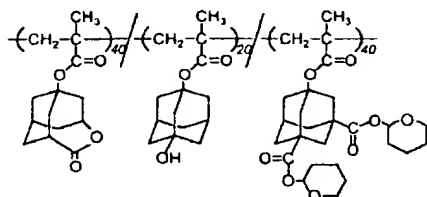
モノマー[1-1] (メタクリレート) 1.71 g (6.8 mmole)、モノマー[2-15] (メタクリレート) 6.28 g (18.7mmole)、モノマー[3-1] (メタクリレート) 2.00 g (8.5mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-65) 0.99 g

をTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.53 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0172】実施例48

下記構造の樹脂の合成

【化84】

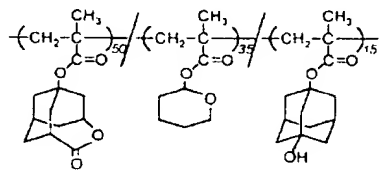


モノマー[1-1]（メタクリレート）2.76 g（11.0 mmol e）、モノマー[2-17]（メタクリレート）5.94 g（11.0 mmole）、モノマー[3-1]（メタクリレート）1.20 g（5.5 mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.53 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0173】実施例49

下記構造の樹脂の合成

【化85】

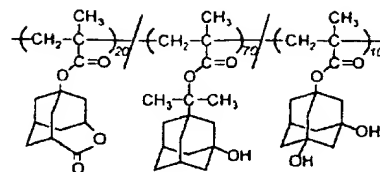


モノマー[1-1]（メタクリレート）5.58 g（22.1 mmol e）、モノマー[2-26]（メタクリレート）2.85 g（15.5 mmole）、モノマー[3-1]（メタクリレート）1.20 g（5.5 mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.53 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0174】実施例50

下記構造の樹脂の合成

【化86】

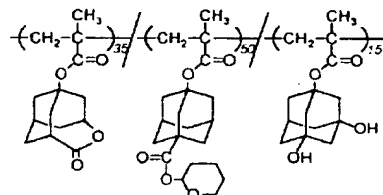


モノマー[1-1]（メタクリレート）2.41 g（9.6 mmol e）、モノマー[2-2]（メタクリレート）5.33 g（19.2 mmole）、モノマー[3-2]（メタクリレート）2.26 g（9.6 mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.07 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7300、分散度（Mw/Mn）が2.21であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0175】実施例51

下記構造の樹脂の合成

【化87】

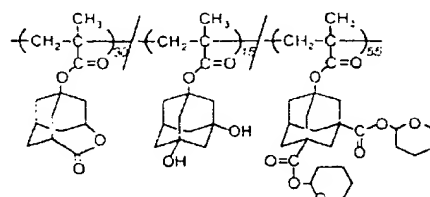


モノマー[1-1]（メタクリレート）3.93 g（15.6 mmol e）、モノマー[2-16]（メタクリレート）4.83 g（13.9 mmole）、モノマー[3-2]（メタクリレート）1.23 g（5.2 mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.47 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7800、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0176】実施例52

下記構造の樹脂の合成

【化88】



モノマー[1-1]（メタクリレート）2.76 g（11.0 mmol e）、モノマー[2-17]（メタクリレート）5.94 g（11.0 mmole）、モノマー[3-1]（メタクリレート）1.20 g（5.5 mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 g

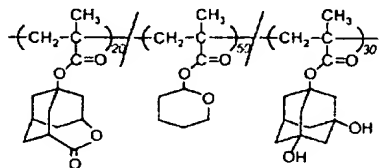
71

をTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.53 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0177】実施例53

下記構造の樹脂の合成

【化89】

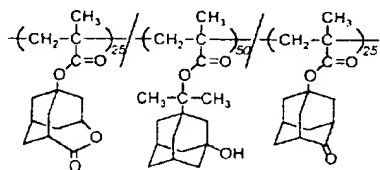


モノマー[1-1]（メタクリレート）5.58 g（22.1mmol e）、モノマー[2-26]（メタクリレート）2.85 g（15.5mmole）、モノマー[3-2]（メタクリレート）1.20 g（5.5mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.53 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0178】実施例54

下記構造の樹脂の合成

【化90】



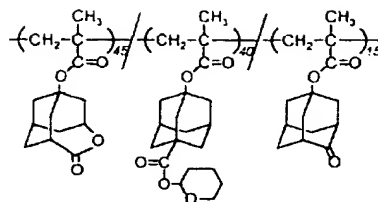
モノマー[1-1]（メタクリレート）2.41 g（9.6mmol e）、モノマー[2-2]（メタクリレート）5.33 g（19.2mmole）、モノマー[3-6]（メタクリレート）2.26 g（9.6mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.07 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7300、分散度（Mw/Mn）が2.21であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0179】実施例55

下記構造の樹脂の合成

【化91】

72

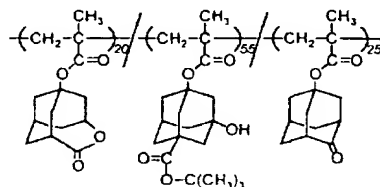


モノマー[1-1]（メタクリレート）3.93 g（15.6mmol e）、モノマー[2-16]（メタクリレート）4.83 g（13.9mmole）、モノマー[3-6]（メタクリレート）1.23 g（5.2mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.40 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7800、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、1.9、2.6、3.2、4.5、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0180】実施例56

下記構造の樹脂の合成

【化92】

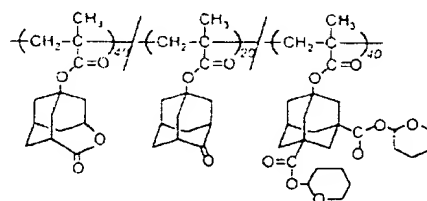


モノマー[1-1]（メタクリレート）1.71 g（6.8mmol e）、モノマー[2-15]（メタクリレート）6.28 g（18.7mmole）、モノマー[3-6]（メタクリレート）2.00 g（8.5mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.23 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0181】実施例57

下記構造の樹脂の合成

【化93】



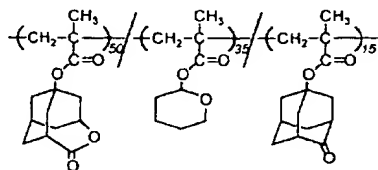
モノマー[1-1]（メタクリレート）2.76 g（11.0mmol e）、モノマー[2-17]（メタクリレート）5.91 g（11.0mmole）、モノマー[3-6]（メタクリレート）1.20 g（5.5mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 g

をTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.53 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0182】実施例58

下記構造の樹脂の合成

【化94】

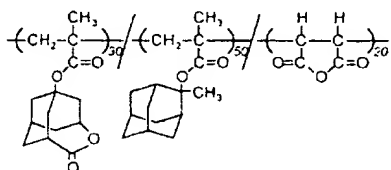


三角フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）5.58 g（22.1mmole）、モノマー[2-26]（メタクリレート）2.85 g（15.5mmole）、モノマー[3-6]（メタクリレート）1.20 g（5.5mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 gをTHF（テトラヒドロフラン）25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例1と同様の操作を行い、所望の樹脂7.03 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分散度（Mw/Mn）が2.35であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.8（ブロード）、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0183】実施例59

下記構造の樹脂の合成

【化95】



三角フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）3.23 g（13.0mmole）、モノマー[2-19]（メタクリレート）5.64 g（24.1mmole）、モノマー[3-27]1.09 g（11.1mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.99 gを入れ、酢酸n-ブチル25 gに溶解させモノマー溶液とした。一方、還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコに酢酸n-ブチル15 gを張り込み、60℃に保ち、先に調製したモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90分かけて導入した。送液終了後、反応系の温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液をヘキサンとイソプロパノールの1：1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物をろ別した。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30 gに溶解させ、上に述べた精製操

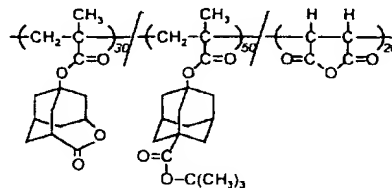
作を繰り返すことにより所望の樹脂6.98 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が6800、分散度（Mw/Mn）が2.02であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.7（ブロード）1.9、2.6、3.2、3.6、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0184】実施例60

下記構造の樹脂の合成

【化96】

10



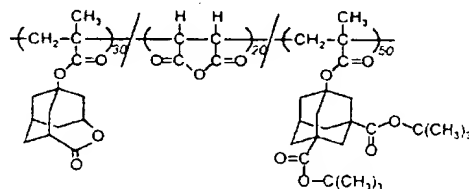
三角フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）2.86 g（11.3mmole）、モノマー[2-13]（メタクリレート）6.05 g（18.9mmole）、モノマー[3-27] 0.74 g（7.6mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）0.97 gを酢酸n-ブチル25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例59と同様の操作を行い、所望の樹脂6.98 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が6800、分散度（Mw/Mn）が2.02であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.7（ブロード）0.8、1.9、2.6、3.2、3.6、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0185】実施例61

下記構造の樹脂の合成

【化97】

30



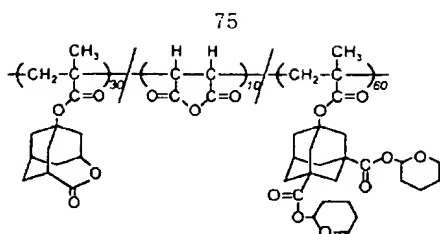
三角フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）2.55 g（10.1mmole）、モノマー[2-14]（メタクリレート）6.85 g（16.3mmole）、モノマー[3-27] 0.60 g（6.2mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00 gを酢酸n-ブチル25 gに溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例59と同様の操作を行い、所望の樹脂6.95 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7200、分散度（Mw/Mn）が2.22であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）スペクトルでは、0.6 - 2.7（ブロード）0.8、1.9、2.6、3.2、3.6、4.6、5.8 ppmに強いシグナルが観測された。

【0186】実施例62

下記構造の樹脂の合成

【化98】

50

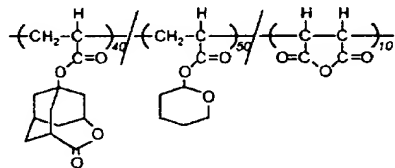


三角フラスコにモノマー[1-1] (メタクリレート) 2.09 g (8.3mmole)、モノマー[2-17] (メタクリレート) 7.42 g (15.6mmole)、モノマー[3-27] 0.49 g (5.0mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を酢酸 *n*-ブチル 25 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 59 と同様の操作を行い、所望の樹脂 6.95 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が 7100、分散度 (M_w/M_n) が 2.07 であった。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) スペクトルでは、0.6 - 2.7 (ブロード) 0.8、1.9、2.6、3.2、3.6、4.6、5.8 ppm に強いシグナルが観測された。

【0187】実施例 63

下記構造の樹脂の合成

【化99】

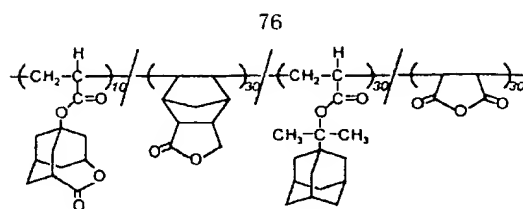


三角フラスコにモノマー[1-1] (メタクリレート) 4.89 g (19.4mmole)、モノマー[2-26] (メタクリレート) 4.57 g (24.9 mmole)、モノマー[3-27] 0.53 g (5.5mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 0.99 g を入れ、酢酸 *n*-ブチル 25 g に溶解させモノマー溶液とした。一方、還流管、攪拌子、3方コックを備えた 100ml 丸底フラスコに酢酸 *n*-ブチル 15 g を張り込み、60°C に保ち、先に調製したモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90 分かけて導入した。送液終了後、反応系の温度を 60°C に保ち、10 時間攪拌した後、反応液を 500ml のヘキサンに落とし、生じた沈殿物をろ別した。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸 *n*-ブチル 30 g に溶解させ、上に述べた精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 7.03 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が 8500、分散度 (M_w/M_n) が 2.35 であった。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.9、2.6、3.2、4.6、5.8 ppm に強いシグナルが観測された。

【0188】実施例 64

下記構造の樹脂の合成

【化100】

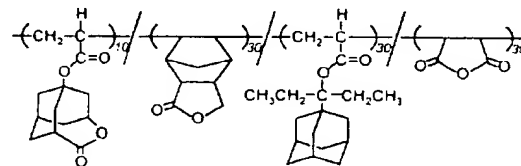


還流管、攪拌子、3方コックを備えた 100ml 丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.67 g (17.8mmole)、モノマー[3-27] 1.74 g (17.8mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 4.40 g (17.8mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 1.41 g (5.9mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を 1.02 g 入れ、酢酸 *n*-ブチル 10 g に溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を 70°C に保ち、窒素雰囲気下、6 時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコールの 1:1 混合液 500 ml に落とし、生じた沈殿物をろ別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸 *n*-ブチル 30 ml に溶解させ、上に述べた精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 7.20 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が 9000、分散度 (M_w/M_n) が 2.77 であった。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppm に明瞭なシグナルが観測された。

【0189】実施例 65

下記構造の樹脂の合成

【化101】



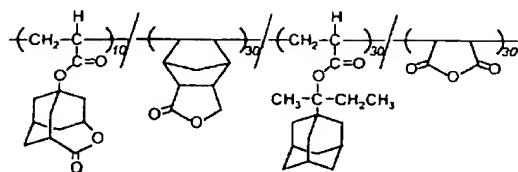
モノマー[1-5] 2.67 g (17.8mmole)、モノマー[3-27] 1.74 g (17.8mmole)、モノマー[2-3] (アクリレート) 4.91 g (17.8mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 1.41 g (5.9mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.07 g を酢酸 *n*-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例 64 と同様の操作を行い、所望の樹脂 7.55 g を得た。回収したポリマーを GPC 分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が 9200、分散度 (M_w/M_n) が 2.97 であった。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppm に明瞭なシグナルが観測された。

【0190】実施例 66

下記構造の樹脂の合成

【化102】

77

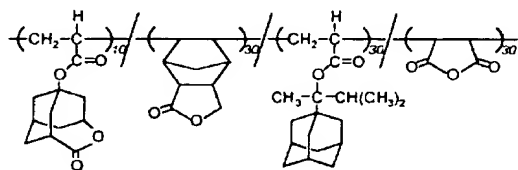


モノマー[1-5] 2.67 g (17.8mmole)、モノマー[3-27] 1.74 g (17.4mmole)、モノマー[2-5] (アクリレート) 4.52 g (17.4mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 1.38 g (5.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.03 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.35 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が9100、分散度 (Mw/Mn) が2.67であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0191】実施例67

下記構造の樹脂の合成

【化103】

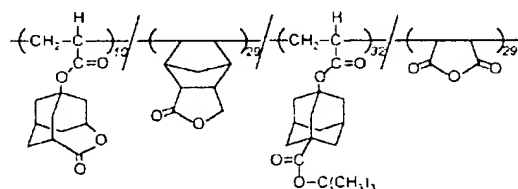


モノマー[1-5] 2.67 g (17.8mmole)、モノマー[3-27] 1.74 g (17.4mmole)、モノマー[2-7] (アクリレート) 4.52 g (17.4mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 1.38 g (5.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.03 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.55 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が9000、分散度 (Mw/Mn) が2.80であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0192】実施例68

下記構造の樹脂の合成

【化104】



モノマー[1-5] 2.39 g (15.9mmole)、モノマー[3-27] 1.58 g (15.9mmole)、モノマー[2-13] (アクリレート) 4.86 g (17.4mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 1.38 g (5.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業

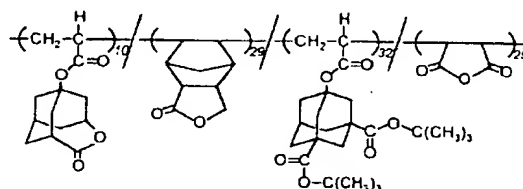
78

製V-601) 1.02 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.55 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が8600、分散度 (Mw/Mn) が2.71であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0193】実施例69

下記構造の樹脂の合成

【化105】

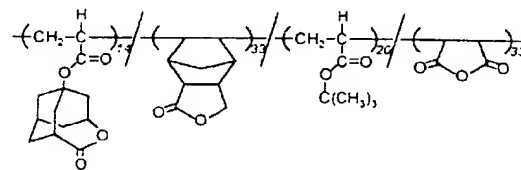


モノマー[1-5] 2.39 g (15.9mmole)、モノマー[3-27] 1.58 g (15.9mmole)、モノマー[2-14] (アクリレート) 4.86 g (17.4mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 1.38 g (5.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.02 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.55 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が8200、分散度 (Mw/Mn) が2.69であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0194】実施例70

下記構造の樹脂の合成

【化106】



モノマー[1-5] 3.22 g (21.5mmole)、モノマー[3-27] 2.11 g (21.5mmole)、モノマー[2-25] (アクリレート) 1.66 g (12.9mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 2.05 g (8.62mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 0.90 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.55 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が8200、分散度 (Mw/Mn) が2.69であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 2.8 (ブロード)、1.5、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

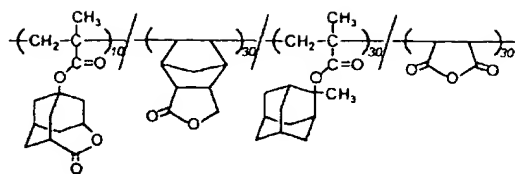
【0195】実施例71

下記構造の樹脂の合成

【化107】

50

79

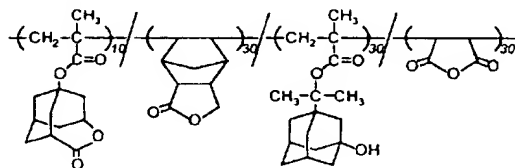


モノマー[1-5] 2.73 g (18.2mmole)、モノマー[3-27] 1.78 g (18.2mmole)、モノマー[2-19] (メタクリレート) 4.26 g (18.2mmole)、モノマー[1-1] (メタクリレート) 1.44 g (6.1mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 0.88 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.49 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 8800、分散度 (Mw/Mn) が 2.78であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0196】実施例72

下記構造の樹脂の合成

【化108】

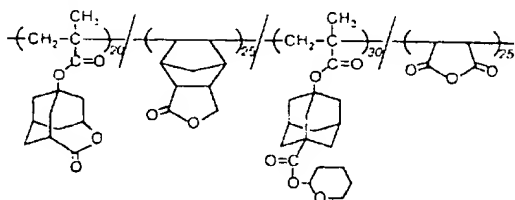


モノマー[1-5] 1.04 g (6.9mmole)、モノマー[3-27] 0.67 g (6.9mmole)、モノマー[2-2] (メタクリレート) 5.10 g (18.3mmole)、モノマー[1-1] (メタクリレート) 3.27 g (13.7mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.01 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.03 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 9400、分散度 (Mw/Mn) が 3.00であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0197】実施例73

下記構造の樹脂の合成

【化109】



モノマー[1-5] 1.79 g (11.9mmole)、モノマー[3-27] 1.16 g (11.9mmole)、モノマー[2-16] (メタクリレート)

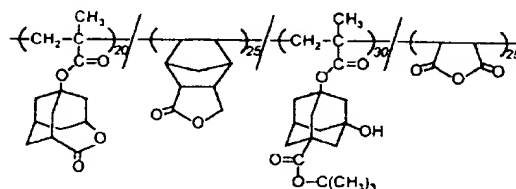
80

ト) 4.95 g (14.2mmole)、モノマー[1-1] (メタクリレート) 2.26 g (9.5mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.02 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.00 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 9000、分散度 (Mw/Mn) が 3.00であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0198】実施例74

下記構造の樹脂の合成

【化110】

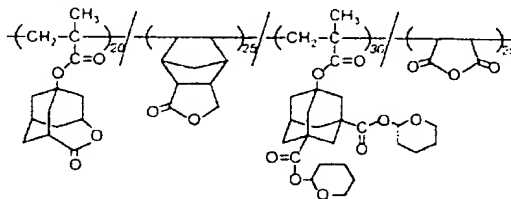


20 モノマー[1-5] 1.76 g (11.7mmole)、モノマー[3-27] 1.14 g (11.7mmole)、モノマー[2-15] (メタクリレート) 4.95 g (14.0mmole)、モノマー[1-1] (メタクリレート) 2.23 g (9.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.01 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.18 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 9000、分散度 (Mw/Mn) が 3.00であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0199】実施例75

下記構造の樹脂の合成

【化111】



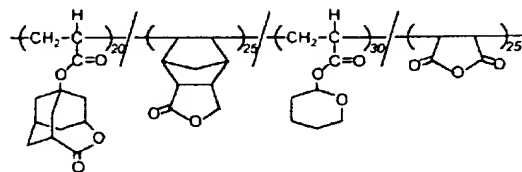
モノマー[1-5] 1.64 g (10.9mmole)、モノマー[3-27] 1.05 g (10.9mmole)、モノマー[2-17] (メタクリレート) 5.87 g (12.9mmole)、モノマー[1-1] (メタクリレート) 2.06 g (9.5mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.06 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.01 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が 9200、分散度 (Mw/Mn) が 3.01であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、

1.9、2.2、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0200】実施例76

下記構造の樹脂の合成

【化112】

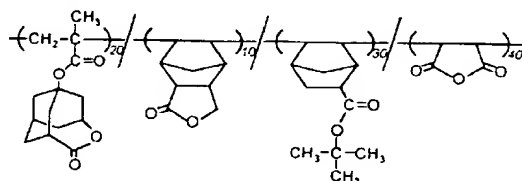


モノマー[1-5] 1.78 g (11.9mmole)、モノマー[3-27] 1.16 g (11.9mmole)、モノマー[2-26] (メタクリレート) 2.22 g (14.2mmole)、モノマー[1-1] (アクリレート) 2.24 g (9.5mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 0.74 g を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂6.21 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が9000、分散度 (Mw/Mn) が3.00であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6、5.8 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0201】実施例77

下記構造の樹脂の合成

【化113】



モノマー[1-5] 0.95 g (6.3mmole)、モノマー[3-27] 2.47 g (25.2mmole)、モノマー[2-34] 3.66 g (18.9mmole)、モノマー[1-1] (メタクリレート) 3.00 g (12.6mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) 1.01 g

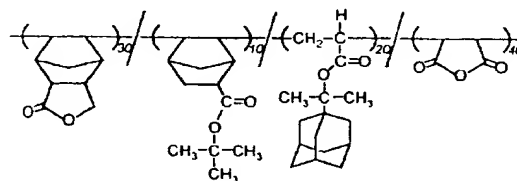
還流管、撹拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.49 g (16.6mmole)、モノマー[2-34] 1.29 g (6.6mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 3.29 g (13.3mmole)、モノマー[3-27] 2.60 g (26.6mmole)、モノマー[3-28] 0.31 g (3.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰

を酢酸n-ブチル 10 g に溶解させてモノマー溶液とした以外は実施例64と同様の操作を行い、所望の樹脂7.34 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が8700、分散度 (Mw/Mn) が2.66であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、0.6 - 2.8 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.6、3.2、4.6 ppmに明瞭なシグナルが観測された。

【0202】実施例78

下記構造の樹脂の合成

10 【化114】

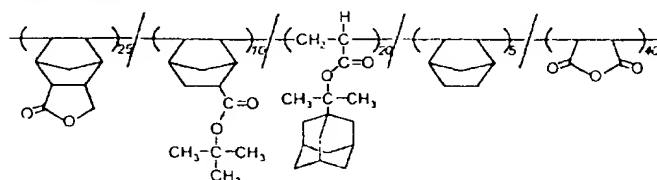


還流管、撹拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.96 g (19.7mmole)、モノマー[2-34] 1.27 g (6.5mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 3.26 g (13.1mmole)、モノマー[3-27] 2.57 g (26.3mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間撹拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂6.10 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が9900、分散度 (Mw/Mn) が2.64であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0203】実施例79

下記構造の樹脂の合成

【化115】



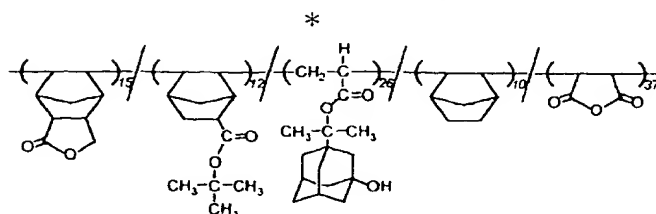
囲気下、6時間撹拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂6.10 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が10100、分散度 (Mw/Mn) が2.77であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.

1(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0204】実施例80

*下記構造の樹脂の合成

【化116】

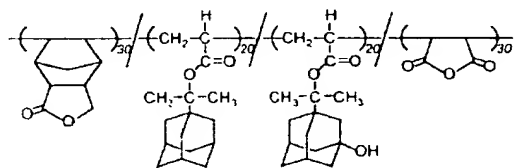


還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.46g (16.4mmole)、モノマー[2-34] 1.28g (6.6 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.76g (14.2 mmole)、モノマー[3-27] 1.99g (20.2 mmole)、モノマー[3-28] 0.51g (5.5 mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-601)を1.01g入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.10gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が11000、分散度(Mw/Mn)が3.03であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)スペクトルでは1.0-3.4(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0205】実施例81

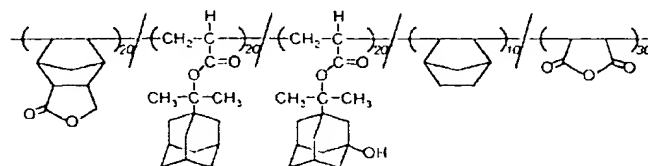
下記構造の樹脂の合成

【化117】



30

※



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.98g (19.9mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 2.47g (9.9 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 2.62g (9.9mmole)、モノマー[3-27] 1.46g (14.9mmole)、モノマー[3-28] 0.47g (5.0 mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-601)を1.01g入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒

10※還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.47g (16.5 mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 2.73g (11.0 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.17g (12.0 mmole)、モノマー[3-27] 1.62g (16.5 mmole)および開始剤(和光純薬工業製V-601)を1.01g入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.05gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が9000、分散度(Mw/Mn)が2.67であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)スペクトルでは1.0-3.4(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0206】実施例82

下記構造の樹脂の合成

【化118】

素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.61gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が10500、分散度(Mw/Mn)が2.99であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)スペクトルでは1.0

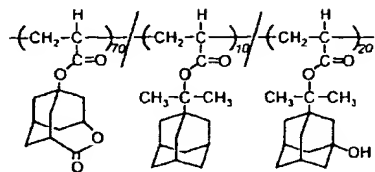
50

- 3.4(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0207】実施例83

下記構造の樹脂の合成

【化119】

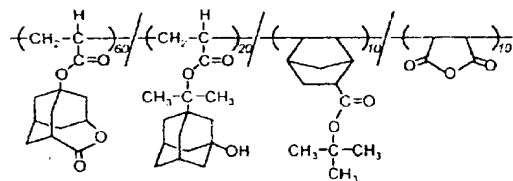


三角フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 6.89 g (28.8mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 1.02 g (4.1mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 2.17 g (8.2 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1.00 g を入れ、THF (テトラヒドロフラン) 25 g に溶解させモノマー溶液とした。一方、還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにTHF 15 g を張り込み、70℃に保ち、先に調製したモノマー溶液を送液ポンプを用いて窒素雰囲気下、90分かけて導入した。送液終了後、反応系の温度を70℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿物をろ別した。回収した沈殿物を減圧乾燥後、THF 30 g に溶解させ、上に述べた精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 7.81 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7500、分散度 (Mw/Mn) が2.31であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは、1.0 - 2.7 (ブロード)、1.9、2.6、3.2、4.6 ppmに強いシグナルが観測された。

【0208】実施例84

下記構造の樹脂の合成

【化120】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 6.33 g (26.8mmol e)、モノマー[2-34] 0.87 g (4.5 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 2.36 g (8.9 mmole)、モノマー

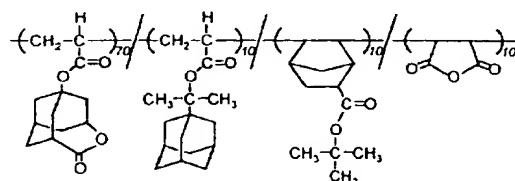
還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 4.00g (17.0 mmol

[3-27] 0.43 g (4.5 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.74 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が10300、分散度 (Mw/Mn) が2.99であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0209】実施例85

下記構造の樹脂の合成

【化121】

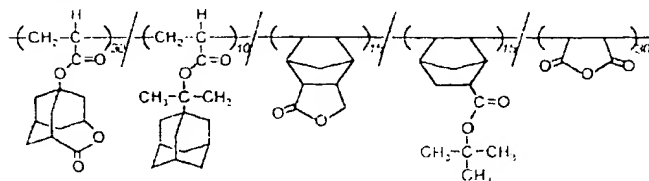


還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 7.61g (32.3mmol e)、モノマー[2-34] 0.89 g (4.6 mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 1.05 g (4.2 mmole)、モノマー[3-27] 0.45 g (4.6mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.74 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6000、分散度 (Mw/Mn) が2.31であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0210】実施例86

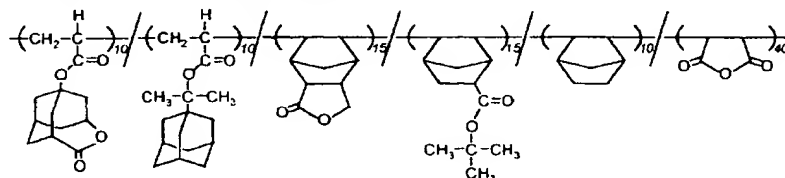
下記構造の樹脂の合成

【化122】

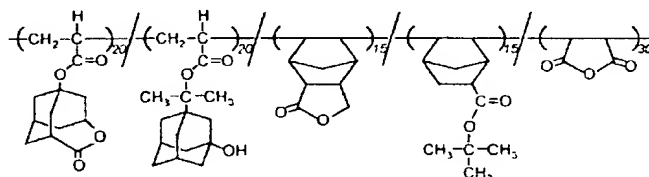


6)、モノマー[1-5] 1.27 g (8.5mmole)、モノマー[2-34] 1.64 g (8.5 mmole)、モノマー[2-1] (アクリレー

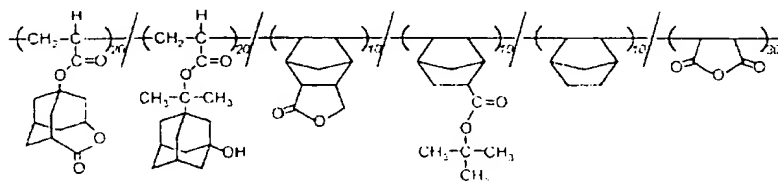
ト) 1.40 g (5.7mmole)、モノマー[3-27] 1.66 g (16.9 mmole)、および開始剤(和光純薬工業製V-601)を1.01 g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂6.*



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 1.45g (6.1 mmol)、モノマー[1-5] 1.38g (9.2 mmol)、モノマー[2-34] 1.79g (9.2 mmol)、モノマー[2-1] (アクリレート) 1.52g (6.1 mmol)、モノマー[3-27] 2.41g (24.6 mmol)、モノマー[3-28] 1.45g (15.4 mmol)、および開始剤(和光純薬工業製V-601)を1.01g入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾※



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー〔1-1〕（アクリレート）2.61g（11.0 mmol e）、モノマー〔1-5〕1.24g（8.3mmole）、モノマー〔2-34〕1.61g（8.3 mmole）、モノマー〔2-2〕（アクリレート）2.92g（11.0mmole）、モノマー〔3-27〕1.62g（16.6 mmole）、および開始剤（和光純薬工業製V-601）を1.01g入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1：1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。 画★



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコ 50 にモノマー 1.1 (アクリレート) 2.73g (11.5mmol)

*31 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が6600、分散度 (M_w/M_n) が2.20であった。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0211】 实施例 87

下記構造の樹脂の合成

【化 1 2 3】

※別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈澱精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.99 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、 M_w （重量平均分子量）が6800、分散度（ M_w/M_n ）が2.09であった。 $^1\text{H-NMR}$ （DMSO- d_6 中）スペクトルでは1.0 - 3.4（ブロード）、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0212】 实施例 88

下記構造の樹脂の合成

【化 1 2 4】

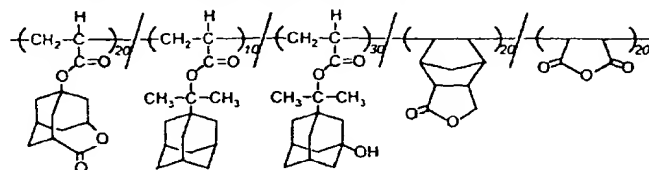
★収した沈殿を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.58 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が6500、分散度 (M_w/M_n) が2.42であった。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0213】 实施例89

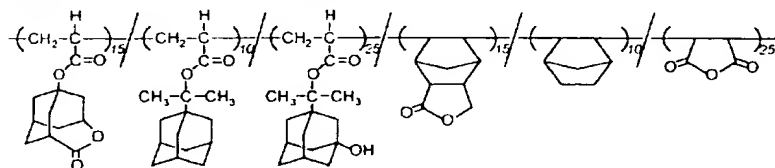
下記構造の樹脂の合成

【化 1 2 5】

e)、モノマー[1-5]0.86 g (5.8mmole)、モノマー[2-3-4] 1.12 g (5.8 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.05 g (11.5mmole)、モノマー[3-27]1.70 g (17.3 mmole)、モノマー[3-28]0.54 g (5.8mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1 混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧*10



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 2.35g (10.0 mmole)、モノマー[1-5]1.49 g (10.0mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 1.24 g (5.0 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.94 g (14.9 mmole)、モノマー[3-27]0.98 g (10.0 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1 混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製 ※



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 1.73g (7.3mmole)、モノマー[1-5]2.19 g (14.6mmole)、モノマー[2-1] (アクリレート) 1.21 g (4.9 mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.22 g (12.2 mmole)、モノマー[3-27]1.19 g (12.2 mmole)、モノマー[3-28]0.46 g (4.9 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.01 g 入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1 混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、THF30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 5.94 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6200、分散度 (Mw/Mn) が2.13であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4

*乾燥後、THF30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.14 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7500、分散度 (Mw/Mn) が2.22であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0214】実施例90

下記構造の樹脂の合成

【化126】

※を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、THF30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.05 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6900、分散度 (Mw/Mn) が2.04であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppmにシグナルが観測された。

【0215】実施例91

下記構造の樹脂の合成

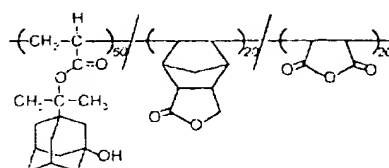
【化127】

(ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0216】実施例92

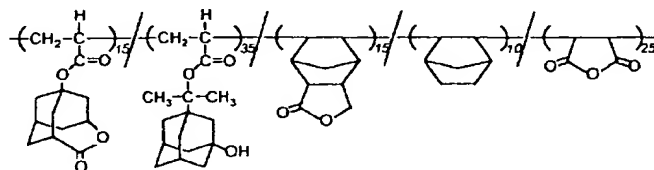
下記構造の樹脂の合成

【化128】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコに、モノマー[1-5]1.44 g (9.6mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 7.62 g (28.8 mmole)、モノマー[3-27]0.94 g (9.6 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.00 g 入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70

℃に保ち窒素雰囲気下、6時間撹拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.74 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7300、分散度 (Mw/Mn) *

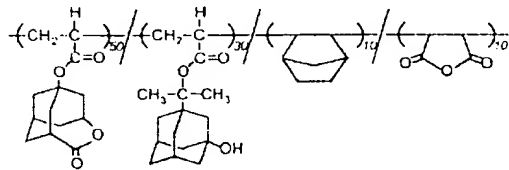


還流管、撹拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 1.71g (7.3 mmol e)、モノマー[1-5] 2.12g (14.5mmole)、モノマー[2-2] (アクリレート) 4.47g (16.9mmole)、モノマー[3-27] 1.19g (12.1mmole)、モノマー[3-28] 0.45g (4.8 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.00 g入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間撹拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 5.78 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が5900、分散度 (Mw/Mn) が2.00であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0218】実施例94

下記構造の樹脂の合成

【化130】



還流管、撹拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 5.45g (23.1mmol e)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.66g (13.9mmol e)、モノマー[3-27] 0.45g (4.6mmole)、モノマー[3-28] 0.43g (4.6 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.00 g入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間撹拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行

*が2.06であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0217】実施例93

下記構造の樹脂の合成

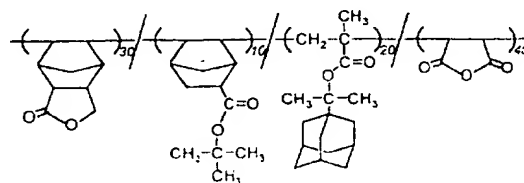
【化129】

なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 5.78 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が5900、分散度 (Mw/Mn) が2.00であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0219】実施例95

下記構造の樹脂の合成

【化131】

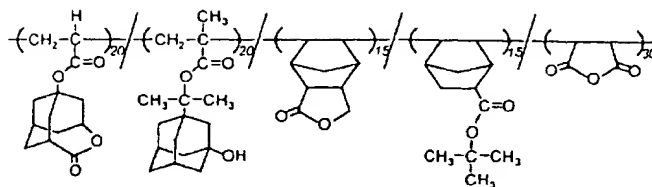


30 還流管、撹拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-5] 2.96g (19.7mmole)、モノマー[2-34] 1.27g (6.5mmole)、モノマー[2-1] (メタクリレート) 3.47g (13.1mmole)、モノマー[3-27] 2.57g (26.3 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.03 g入れ、酢酸n-ブチル10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間撹拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿を減圧乾燥後、酢酸n-ブチル30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 6.25 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が8900、分散度 (Mw/Mn) が2.44であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは1.0 - 3.4 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0220】実施例96

下記構造の樹脂の合成

【化132】

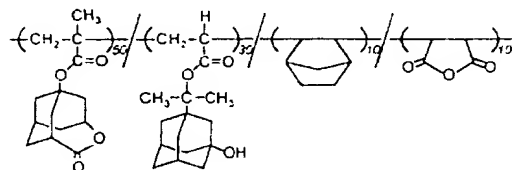


還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (アクリレート) 2.61g (11.0 mmol e)、モノマー[1-5] 1.24g (8.3mmole)、モノマー[2-34] 1.61g (8.3 mmole)、モノマー[2-2] (メタクリレート) 3.07g (11.0 mmole)、モノマー[3-27] 1.62g (16.6 mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.03g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂6.71gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7400、分散度 (Mw/Mn) が2.32であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは0.6 - 3.4 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0221】実施例97

下記構造の樹脂の合成

【化133】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[1-1] (メタクリレート) 5.77g (23.1mmol e)、モノマー[2-2] (アクリレート) 3.66g (13.9mmol)*

*e)、モノマー[3-27] 0.45g (4.6mmole)、モノマー[3-28] 0.43g (4.6mmole)、および開始剤 (和光純薬工業製V-601) を1.05g 入れ、γ-ブチロラクトン10gに溶解させた。続いてフラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行なった。回収した沈殿物を減圧乾燥後、THF 30mlに溶解させ、上に述べた沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂 5.78gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7900、分散度 (Mw/Mn) が2.18であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) スペクトルでは0.6 - 3.4 (ブロード)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6 ppmにシグナルが観測された。

【0222】試験例

実施例で得られたポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを溶媒である乳酸エチルと混合し、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み1.0μmの感光層を形成した。ホットプレート上で温度100℃で150秒間プリバークした後、波長247nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30mJ/cm²で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストバークした。次いで、0.3Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.25μmのライン・アンド・スペースパターンが得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

特マコード (参考)

C 0 8 K 5 0 0

C 0 8 K 5 0 0

C 0 8 L 3 3 1 4

C 0 8 L 3 3 1 4

G 0 3 F 7 0 3 9

G 0 3 F 7 0 3 9

6 0 1

H 0 1 L 2 1 0 2 7

H 0 1 L 2 1 3 0

5 0 2 R

(72) 発明者 沖野 剛史

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 浅川 鋼児

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者	信田 直美	F ターム(参考)	2H025 AA02 AA04 AA09 AA14 AB16
	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株		AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
	式会社東芝研究開発センター内		BJ00 CB08 CB10 CB14 CB41
(72) 発明者	船木 克典		FA17
	兵庫県姫路市網干区新在家1367-5	4J002	BB161 BG011 BG071 BH021
(72) 発明者	堤 聖晴		EB006 EE056 EQ016 EU026
	兵庫県姫路市網干区新在家940		EU186 EV216 EV246 EV296
(72) 発明者	宝来 晃		EV326 FD206 GP03
	兵庫県姫路市網干区新在家940	4J100	AJ02R AK32R AL03Q AL08P
			AL08Q AL08R AR09P AR11Q
			AR11R BA03Q BA03R BA11P
			BA11Q BA11R BA15Q BA16R
			BA20Q BC08R BC09Q BC09R
			BC12R BC53P BC53Q BC53R
			CA03 CA04 CA05 CA06 DA39
			JA38